PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 — 1. Mai 1935. Redaktionsschluß für Nr. 11 am 14. Mai 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. v. Steinwehr und A. Schulze, Untersuchungen über die Wärmetönung bei metallischen Umwandlungen. II. S. 307.

W. Meidinger, Studien über den photographischen Entwicklungsprozeß. Mit Tafel V und VI. S. 312.

K. Fredenhagen, Das osmotische Verhalten gelöster Stoffe als eine Funktion spezifischer Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem. S. 321.

H. Mentrup, Über Ionenstrahlen. S. 335.

J. H. Bruce, Zur Theorie der Wechselstrom-Koronaentladung. S. 341.

J. Obrist, Über die Beobachtung der Brownschen Molekularbewegung mit unbewaffnetem Auge. S. 343.

J. Schintlmeister, Bemerkung zu den Mitteilungen von N. Andrejev, E. Lau und J. Johannesson über die Beobachtung der Brownschen Bewegung mit unbewaffnetem Auge. S. 345.

Besprechungen:

H. Barkhausen, Lehrbuch der Elektronen-Röhren. 3. Bd. S. 345.

K. Gey und H. Teichmann, Einführung in die Lehre vom Schuß (Ballistik). S. 345.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1935. S. 345.

Nachrichten. S. 346.

ABHANDLUNGEN.

Untersuchungen über die Wärmetönung bei metallischen Umwandlungen.

II. Kobalt [1]).

Von H. v. Steinwehr und A. Schulze.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Beim Kobalt sind bekanntlich zwei Umwandlungen, eine allotrope und eine magnetische Umwandlung vorhanden. Die allotrope Umwandlung liegt zwischen 400 und 500° C, die magnetische ein wenig oberhalb 1100° C. Das bei Raumtemperatur stabile α-Kobalt besitzt ein hexagonales, dicht gepacktes Raumgitter, während das oberhalb etwa 450° stabile β-Kobalt kubisch flächenzentriert ist. Das α-Kobalt ist ebenso wie das β-Kobalt ferromagnetisch. Bei etwa 1125° C verliert das Kobalt seinen Ferromagnetismus und geht in den paramagnetischen Zustand über.

Das Verhalten der physikalischen Eigenschaften in den beiden Umwandlungsgebieten ist von einer Reihe von Forschern untersucht worden [2]); insbesondere sind von dem einen von uns (A. Schulze) [1]) die elektrischen und thermischen Eigenschaften von Kobalt verschiedenen Reinheitsgrades in der Umgebung der allotropen sowie der magnetischen Umwandlung untersucht worden.

Im vorliegenden Falle war es für uns von Interesse, die Wärmetönungen, die bei den beiden Umwandlungen auftreten, mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, da die bisherigen in der Literatur angegebenen Daten zum Teil auf recht unsicheren Grundlagen fußen und überdies erheblich divergieren.

Was zunächst die α-β-Umwandlung des Kobalts betrifft, so findet H. Masumoto [2]) bei der Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven von Kobalt mit einem Reinheitsgrade von etwa 99,6 Proz. beim Erwärmen in der Nähe von 427° eine Wärmeabsorption, der beim Abkühlen jedoch erst bei 360° eine Wärmeentwicklung entspricht. Quantitative Angaben sind nicht gemacht. Dagegen findet S. Umino [3]) aus der Kurve der wahren spezifischen Wärmen, die er aus der der mittleren spezifischen Wärme berechnet, für 98,135prozentiges Kobalt bzw. für Elektrolytkobalt eine Wärmeabsorption von 1,01 bzw. 1,08 cal/g als Umwandlungswärme. Daß einem auf solche Weise gefundenen Wert

1) In der Reihe unserer Untersuchungen über die Wärmetönung bei metallischen Umwandlungen bildet unsere Arbeit über das β-Messing, Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934, den I. Teil.

2) Abegg, Handbuch d. anorg. Chem. 4. Bd., III. Abt., III. Teil, Lief. 1, S. 96 ff., 1934; ferner Gmelins Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl., System Nr. 58: Kobalt, Teil A, Lief. 1, S. 99 ff.

1) A. Schulze, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 365, 1927; Zeitschr. f. Metallkde. **22**, 308, 1930; VDI Zeitschr. **76**, 108, 1932.

2) Sc. Rep. Tôhoku Univers. **15**, 457, 1926.

3) Ebenda **15**, 597, 606, 613, 1926; **16**, 593., 611, 1927.

nur wenig Sicherheit zugeschrieben werden kann, bedarf keiner besonderen Erörterung.

In derselben Weise hat Umino (l. c.) die Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung bestimmt und findet eine Umwandlungswärme von 2,0 cal/g. Von den älteren Arbeiten über die magnetische Umwandlung liegen qualitative Beobachtungen von I. I. Shukow[1]) vor, der eine geringe Wärmetönung feststellte. Nach K. Honda[2]) zeigt sich die deutlich beobachtbare Wärmeerscheinung nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern erstreckt sich über ein weites Intervall. Nach dem von F. Wüst, A. Menthen und R. Durrer[3]) im Intervall von 950 bis 1100° beobachteten Effekt, der aus der Messung der mittleren spezifischen Wärmen abgeleitet ist, ergibt sich die Umwandlungswärme zu 14,70 cal/g; doch dürfte dieser Wert, der nach den bisherigen Kenntnissen auf diesem Gebiet ungewöhnlich hoch liegt, wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Aus dieser Zusammenstellung der bisherigen Angaben über die Wärmetönungen bei den beiden Umwandlungen des Kobalts ist ersichtlich, daß zuverlässige Werte bisher nicht vorhanden sind, obwohl gerade die Kenntnis der Energieverhältnisse für alle theoretischen Betrachtungen bei dem Studium der Umwandlungen von großer Wichtigkeit ist.

I. Methode zur Bestimmung der Umwandlungswärme.

Die Messung der Umwandlungswärme wurde nach derselben Methode ausgeführt, die wir für die Bestimmung der Umwandlungswärme von β-Messing ausgearbeitet haben[4]). Das Wesentliche der Anordnung besteht darin, daß an einem großen Metallblock, der mit einer Heizwicklung versehen und in einem gut wärmeisolierten Kalorimeter (einem mit Schamotte gefüllten Zementrohr) eingebaut war, zunächst die Abkühlungskurven aufgenommen wurden, aus denen die infolge der Umwandlung auftretende Temperaturänderung berechnet werden konnte. Da die Wärmetönung der Umwandlung sich als Produkt aus dieser Temperaturänderung und der wirksamen Wärmekapazität der Kalorimeteranordnung bei der Umwandlungstemperatur ergibt, wurde fernerhin die Wärmekapazität bestimmt, so daß somit die Wärmetönung ohne weiteres ermittelt werden konnte.

Für diese Untersuchungen hatte uns die Firma Friedrich Krupp, Essen, in entgegenkommender Weise einen Kobaltzylinder zur Verfügung gestellt; ihr sei auch an dieser Stelle nochmals unser Dank ausgesprochen. Der Zylinder hatte eine Höhe von 23,5 cm und einen Durchmesser von 12,6 cm. Sein Gewicht war 19,44 kg. Er war in der Mitte mit einer zylindrischen Bohrung von 12 cm Tiefe und 0,9 cm Durchmesser zur Aufnahme eines Thermoelements versehen. Nach der von der Firma Friedrich Krupp ausgeführten Analyse hatte das Kobalt einen Reinheitsgrad von 98,1 Proz.; an Verunreinigungen enthielt es 0,24 Proz. *Cu*; 1,6 Proz. *Fe*; Spur *Ni* und 0,007 Proz. *C*. Als Heizwicklung wurde die Kanthal (A. 1) = Legierung in Bandform von $8 \cdot 0{,}8$ mm² verwendet, die uns in dankenswerter Weise von Aktiebolaget Kanthal in Hallstahammar in Schweden für unsere Versuche zur Verfügung gestellt war[1]).

Für die Aufnahme der Abkühlungskurven diente bei der α-β-Umwandlung ein Thermoelement aus Konstantan-Silber, bei der magnetischen Umwandlung dagegen ein Le Chatelier-Element.

II. Bestimmung der Wärmetönung der α-β-Umwandlung.

a) Berechnung der Temperaturerhöhung.

Da es sich zeigte, daß für den Abkühlungsverlauf das Newtonsche Abkühlungsgesetz in derselben exakten Weise wie bei den Versuchen mit β-Messing galt, wurde für die Auswertung der Versuche wiederum die logarithmische Darstellung gewählt, d. h. es wurde der Logarithmus der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die hierbei sich ergebende Linearität von Vor- und Nachperiode, d. h. während der Zeiten, in denen allein Temperaturänderung infolge von Abkühlung stattfindet, ist bei allen Versuchen so genau erfüllt, daß die einzelnen beobachteten Punkte von den aus den gemessenen Werten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Daten niemals größere Abweichungen zeigen, als durch die Genauigkeit der Ablesung bei der Spannungsmessung bedingt ist. Da mit der α-β-Umwandlung des Kobalts eine plötzliche Änderung der spezifischen Wärme verbunden ist, ist die Neigung der Graden vor und nach der Wärmeentwicklung verschieden.

Als Beispiel eines Versuchsverlaufs werden in der folgenden Tabelle I die beobachteten und die ausgeglichenen Temperaturen sowie zu den letzteren die Briggschen Logarithmen mitgeteilt.

1) Journ. Russ. Chem. Ges. **40**, 1748, 1908.
2) Sc. Rep. Tôhoku Univers. **2**, 76, 93, 1903.
3) Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens, H. 204, S. 35. Berlin 1918.
4) H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934; Zeitschr. f. Metallkde. **26**, 130, 1934.

1) F. Hoffmann u. A. Schulze, Physik. Zeitschr. **35**, 881, 1934.

Tabelle I.
α-β-Umwandlung des Kobalts.
Versuch Nr. 1.

t_{min}	ϑ_{beob} in °C	ϑ_{ber} in °C	beob − ber	log ϑ_{ber}
		Vorperiode.		
0	459,0	458,7	+0,3	2,66152
5	453,9	454,2	−0,3	2,65722
10	449,9	449,7	+0,2	2,65292
15	444,8$_5$	445,3	−0,4$_5$	2,64862
20	440,7$_5$	440,9	−0,1$_5$	2,64432
25	436,9$_5$	436,5	+0,4$_5$	2,64002
30	432,1	432,2	−0,1	2,63572
35	428,1$_5$	427,9$_8$	+0,1$_7$	2,63142
40	423,5$_5$	423,7$_5$	−0,2	2,62712
t_1 = 45	419,7	419,5$_9$	+0,1$_1$	2,62283

$\vartheta_1 = 419{,}5_9°$; $\frac{d \log \vartheta_1}{dt} = -8{,}5991_5 \cdot 10^{-4}$.

		Hauptperiode.		
50	415,9			
55	412,0$_5$			
60	408,4			
65	404,2$_5$			
70	400,0			
75	396,3			
80	392,7$_5$			
85	389,3$_5$			
90	385,6			
95	382,0			
100	378,1			
		Nachperiode.		
t_2 = 105	374,2	374,2$_2$	−0,0$_2$	2,57312
110	370,7	370,7	0,0	2,56906
115	367,3	367,2$_9$	+0,0$_1$	2,56501
120	363,8	363,9	−0,1	2,56095
125	360,6	360,5	+0,1	2,55689
130	357,1$_5$	357,1	+0,0$_5$	2,55284
135	353,8$_5$	353,8	+0,0$_5$	2,54878
140	350,5	350,5	0,0	2,54472
145	347,3$_5$	347,3	+0,0$_5$	2,54067
150	343,9$_5$	344,0$_5$	−0,1	2,53661

$\vartheta_2 = 374{,}2_2°$; $\frac{d \log \vartheta_2}{dt} = -8{,}1133_3 \cdot 10^{-4}$.

Zur Berechnung der Temperaturänderung infolge der Umwandlung werden zunächst die Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 bei Beginn und Ende des Vorganges ermittelt. Die Temperaturdifferenz $(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ ist wegen des durch die Abkühlung des Blockes verursachten Temperaturfalles (ϑ') zu korrigieren; für letzteren ergibt sich, wie in den Untersuchungen über das β-Messing abgeleitet ist (l. c.), folgender Ausdruck:

$$\vartheta' = \frac{1}{2}\left(\frac{d\vartheta_1}{dt} + \frac{d\vartheta_2}{dt}\right)(t_2 - t_1),$$

wo t_1 und t_2 die zu ϑ_1 und ϑ_2 gehörenden Zeiten bedeuten. Während der eigentlichen Umwandlung, d. h. in dem Zeitintervall zwischen t_1 und t_2 verläuft die Temperatur selbst bei allen Versuchen linear, was zugleich Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist.

In der folgenden Tabelle II sind für alle ausgeführten Versuche in der ersten Horizontalreihe die Werte für die Temperaturerhöhung infolge der Wärmetönung angegeben. Hieraus ersieht man, wie außerordentlich gering die Temperaturerhöhung bei der α-β-Umwandlung ist. Die Wärmeentwicklung erstreckt sich bei den 5 Versuchen im Mittel von etwa 420 bis 378°; die Dauer derselben beträgt durchschnittlich 60 Minuten.

b) Ermittlung der Wärmekapazität der Anordnung und Berechnung der Wärmetönung.

Zur Bestimmung der Wärmetönung muß als zweite Größe die Wärmekapazität des ganzen Systems bekannt sein. Ihre Ermittlung geschah in der Weise — wie in unserer β-Messing-Arbeit eingehend erörtert —, daß eine Reihe von Messungen der Gleichgewichtsleistungen bei verschiedenen Temperaturen an dem Kobaltblock ausgeführt wurden. Diese ergaben auch in dem vorliegenden Falle eine lineare Abhängigkeit derselben von der Temperatur, woraus für jeden Versuch der für die Mitteltemperatur desselben geltende Wert von etwa 210 W durch Interpolation ermittelt wurde. Der Quotient aus der Gleichgewichtsleistung $E \cdot I$ und dem Mittelwert des Temperaturfalles $\frac{d\vartheta}{dt}$ während des Versuchs (durchschnittlich $1{,}32 \cdot 10^{-2}$ in Grad pro Sekunde) ergibt die Wärmekapazität des ganzen Systems. Der auf diese Weise ermittelte Durchschnittswert für die Wärmekapazität in $\frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$ beträgt 3770. Wird dieser mit den Werten, die sich für die Temperaturerhöhung ergaben, multipliziert, so erhält man die gesamte Wärmemenge, die während der α-β-Umwandlung entwickelt worden ist.

In der letzten Horizontalreihe der Tabelle II sind die aus den einzelnen Versuchen gefundenen Wärmetönungen in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ angegeben; wie man sieht, sind sie außerordentlich klein.

Tabelle II.
Temperaturerhöhung und Wärmetönung bei der α-β-Umwandlung.

	Nummer des Versuchs				
	1	2	3	4	5
Temperaturerhöhung: °C	0,59	0,94	0,22	0,10	0,50
Wärmetönung: $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$	0,12	0,18	0,04	0,02	0,10

Als Mittelwert ergibt sich hieraus für die Wärmetönung der α-β-Umwandlung des Kobalts:

$$Q = 0{,}1 \ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

mit einem mittleren Fehler des Ergebnisses von $\pm$ 0,03 cal/g.

Wegen der Kleinheit der Wärmetönung ist die Genauigkeit der Messungen nicht groß, so daß auf die näheren Angaben der Daten der Einzelmessungen verzichtet werden kann.

Auffallend ist bei diesen Versuchen das relativ große Temperaturgebiet von etwa 40°, innerhalb dessen sich diese Umwandlung vollzieht. Wenn dieses Temperaturintervall auch wesentlich kleiner ist als bei der β-Messing-Umwandlung, so ist es für eine allotrope Umwandlung noch verhältnismäßig groß. Dies hängt im wesentlichen mit der großen Verzögerung zusammen, mit der diese Kobaltumwandlung erfahrungsgemäß stets verbunden ist. Man erkennt dies deutlich an den großen Hysteresiserscheinungen, die stets in den Eigenschaftskurven des Kobalts zu finden sind.

III. Bestimmung der Wärmetönung der magnetischen Umwandlung.

In derselben Weise wie bei der α-β-Umwandlung wurde die erheblich größere Wärmetönung bestimmt, die bei der magnetischen Umwandlung auftritt.

a) Berechnung der Temperaturerhöhung.

Bei der Aufnahme der Abkühlungskurven zeigte sich, daß das Newtonsche Abkühlungsgesetz trotz der hohen Temperaturen in derselben exakten Weise erfüllt ist, wie bei den bisher zwischen 300 und 500° C ausgeführten Untersuchungen. Dies ist aus der Tabelle III zu ersehen, in der ein Beispiel eines Versuchsverlaufs in der Umgebung der magnetischen Umwandlung wiedergegeben ist.

Die Temperatur verläuft während der magnetischen Umwandlung in Abhängigkeit von der Zeit ebenfalls — wie bei der α-β-Umwandlung — linear.

Tabelle III.
Magnetische Umwandlung des Kobalts.
Versuch Nr. 4.

t_{min}	ϑ_{beob} in ° C	ϑ_{ber} in ° C	beob — ber.	log ϑ_{ber}
		Vorperiode.		
3,57	1163,4	1163,2	+0,2	3,06565
4,77	1159,2	1159,1	+0,1	3,06410
5,98	1154,8	1154,9	−0,1	3,06253
7,22	1150,5	1150,6	−0,1	3,06093
8,47	1146,2	1146,4	−0,2	3,05932
9,73	1141,9	1142,0	−0,1	3,05769
11,00	1137,7	1137,8	−0,1	3,05605
12,28	1133,4	1133,4	0,0	3,05439
13,62	1129,0	1128,9	+0,1	3,05266
t_1 = 14,92	1124,8	1124,6	+0,2	3,05098

$\vartheta_1 = 1124{,}6°$; $\frac{d \log \vartheta_1}{dt} = -12{,}9198_5 \cdot 10^{-4}$.

		Hauptperiode.		
16,27	1120,5			
17,65	1116,2			
19,03	1111,9			
20,45	1107,6			
21,92	1103,3			
23,42	1099,1			
24,93	1094,8			
26,55	1090,5			
28,28	1086,2			
30,17	1081,9			
31,97	1077,6			
33,72	1073,3			
		Nachperiode.		
t_2 = 35,43	1069,1	1069,1	0,0	3,02904
37,15	1064,7	1064,8	−0,1	3,02726
38,87	1060,5	1060,5	0,0	3,02549
40,58	1056,2	1056,2	0,0	3,02372
42,28	1051,9	1051,9	0,0	3,02197
44,00	1047,6	1047,6	0,0	3,02019
45,73	1043,3	1043,3	0,0	3,01841
47,47	1039,0	1039,0	0,0	3,01661
49,20	1034,7	1034,7	0,0	3,01483
50,95	1030,4	1030,4	0,0	3,01302

$\vartheta_2 = 1069{,}1°$; $\frac{d \log \vartheta_2}{dt} = -10{,}3200_5 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle IV erhält die Daten von allen ausgeführten Abkühlungsversuchen.

Tabelle IV.
Berechnung der Temperaturerhöhung infolge der Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung.

	Nummer des Versuchs					
	1	2	3	4	5	6
ϑ_1 ° C	1124,6	1116,0	1124,6	1124,6	1124,6	1124,5
$v_1 = \frac{d\vartheta_1}{dt}$	−3,31	−3,30	−3,26	−3,34	−3,21	−3,36
ϑ_2 ° C	1073,5	1073,4	1072,8	1069,1	1069,1	1069,1
$v_2 = \frac{d\vartheta_2}{dt}$	−2,42	−2,49	−2,52	−2,50	−2,46	−2,52
$\frac{v_1 + v_2}{2}$	$-2{,}86_5$	$-2{,}89_5$	−2,89	−2,92	$-2{,}83_5$	−2,94
$t_2 - t_1$	19,04	16,07	19,21	20,51	21,24	20,61
$\vartheta' = \frac{v_1 + v_2}{2}(t_2 - t_1)$ ° C	−54,5	−46,5	−55,5	−59,9	−60,2	−60,6
$\vartheta_2 - \vartheta_1$ ° C	−51,1	−42,6	−51,8	−55,5	−55,5	−55,4
$(\vartheta_2 - \vartheta_1) - \vartheta'$ ° C	3,4	3,9	3,7	4,4	4,7	5,1

Mittelwert der Temperaturerhöhung: 4,2°.

Die 6 Versuche ergeben eine recht befriedigende Übereinstimmung für die Werte der Temperaturerhöhung.

b) Ermittlung der Wärmekapazität der Anordnung.

Um die Wärmekapazität der Anordnung zu ermitteln, wurden zunächst wieder die Gleichgewichtsleistungen $E \cdot I$ bestimmt. Auch in diesem Falle ist in der Umgebung der magnetischen Umwandlung eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur vorhanden. Es ergab sich eine Gleichgewichtsleistung von 1120 W bei der mittleren Temperatur der Umwandlung.

Die Berechnung der Wärmekapazität in $\frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$, die sich hieraus für die einzelnen Versuche ergibt, ist aus der folgenden Tabelle V zu ersehen.

c) Berechnung der Wärmetönung.

In derselben Weise wie bei der α-β-Umwandlung berechnet sich dann die Wärmetönung aus der Wärmekapazität der Anordnung und aus der Temperaturerhöhung während der Umwandlung. In der letzten Horizontalreihe der Tabelle V sind die endgültigen Werte der Wärmetönung in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ angegeben.

Tabelle V.

Berechnung der Wärmetönung der magnetischen Umwandlung.

	Nummer des Versuchs					
	1	2	3	4	5	6
Wärmekapazität: $\frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$ ..	5620	5530	5570	5500	5670	5460
Temperaturerhöhung: C*	3.4	3.9	3.7	4.4	4.7	5.1
Wärmetönung: $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$	$0{,}9_8$	$1{,}1_1$	$1{,}0_6$	$1{,}2_4$	$1{,}3_7$	$1{,}4_3$

Mittelwert der Wärmetönung: $1{,}2_0 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

* Aus Tabelle IV.

Die innere Übereinstimmung der Wärmetönungswerte, die etwa den zehnfachen Betrag der Wärmetönung bei der α-β-Umwandlung haben, ist in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen recht befriedigend. Als Mittelwert für die Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung des Kobalts ergibt sich somit:

$$Q = 1{,}2 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

mit einem mittleren Fehler des Ergebnisses von $\pm 0{,}07 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

Nach diesen Versuchen erstreckt sich die magnetische Umwandlung von etwa 1125 bis 1070° C.

Zusammenfassung.

An einem nahezu 20 kg schweren Kobaltblock (98,1 Proz.) wurden die Wärmetönungen der α-β-Umwandlung zu:

$$Q_{\alpha,\beta} = 0{,}1 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

mit einem mittleren Fehler des Ergebnisses von $\pm 0{,}03 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$, und der magnetischen Umwandlung zu:

$$Q_{\text{magn}} = 1{,}2 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

mit einem mittleren Fehler des Ergebnisses von $\pm 0{,}07 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ bestimmt. Das Umwandlungsgebiet der allotropen Umwandlung erstreckt sich von etwa 380 bis 420° C und das der magnetischen Umwandlung von etwa 1070 bis 1125°.

Berlin-Charlottenburg, im März 1935.

(Eingegangen 27. März 1935.)

Studien über den photographischen Entwicklungsprozeß.

Von Walter Meidinger.

Mit Tafel V und VI.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Über die Kinetik des Entwicklungsvorganges am einzelnen Bromsilberkorn liegen bisher nur rein qualitative Befunde vor[1]). Dies hat seinen Grund darin, daß einmal die zur Beobachtung notwendige sehr starke Beleuchtung im Mikroskop leicht starken Schleier erzeugt. Zweitens sind im allgemeinen große Körner, wie sie notwendig sind, um näheres beobachten zu können, sehr empfindlich. Beide Faktoren verstärken einander und machen ein messendes Verfolgen der Entwicklung am Korn sehr schwierig.

1. Methode.

Durch Ausnutzung neuerer Erkenntnisse auf dem Gebiet der Emulsionstechnik schien es jedoch möglich, hier einen Schritt weiterzukommen. Es gelang auch tatsächlich, eine Emulsion herzustellen, welche bei sehr großen Körnern, an denen die Entwicklungsvorgänge sehr gut zu beobachten bzw. zu verfolgen sind, eine außerordentliche niedrige Empfindlichkeit besitzt, so daß bei einigen Vorsichtsmaßregeln die Belichtung bei der Beobachtung im Mikroskop nicht mehr als störend angesehen werden kann.

Das Prinzip der Herstellung einer solchen Emulsion basiert auf der Verwendung von inaktiver Gelatine bei sehr großen physikalischen Reifmöglichkeiten. Die Herstellung der Gelatine geschah folgendermaßen: Für eine 10prozentige Gelatinelösung (50° C) wird die Menge $n/10$-Jodlösung bestimmt, welche notwendig ist, um als Indikator zugefügte Stärke blau zu färben, und zwar wird der Punkt als maßgebend betrachtet, bei welchem die Färbung längere Zeit (etwa 5–10 sec) nach Einlauf der letzten Jodlösung bestehen bleibt. Die bei den beschriebenen Versuchen verwendete Gelatine brauchte pro 5 g Gelatine 2,6 ccm $n/10$-Jodlösung. Nach Zusatz dieser Menge Jodlösung zu einem für die Emulsionsherstellung bestimmten Teil von Gelatinelösung (ohne Stärkezusatz) wurde die Gelatinelösung erstarren gelassen, in Nudeln geschnitten und $2^1/_2$ Stunden fließend gewässert. Die Herstellung der Emulsion mit einer solchen Gelatine geschah folgendermaßen: In eine Lösung von

6,0 g KBr

in 40,0 ccm Wasser

und 2,5 ccm inaktiver Gelatine 10 Proz. werden in einem Guß bei 70° C

5,0 g $AgNO_3$

gelöst in 80,0 ccm Wasser

eingegossen. Nach 30 Minuten Digestion bei 70° C werden noch 5 g KBr gelöst in 15 ccm Wasser hinzugegeben und weitere $2^1/_2$ Stunden bei 75° C digeriert. Darauf läßt man 15 Minuten absitzen und gießt die überstehende Hälfte des Ansatzes ab. Die andere Hälfte wird mit dem gleichen Volumen 10prozentiger inaktiver Gelatinelösung versetzt, erstarren gelassen und 2 Stunden fließend gewässert. Beim Vergießen wird nochmals 1 Vol Emulsion mit 3 Vol jodierter Gelatine (10prozentig) versetzt.

Eine Emulsion der beschriebenen Herstellungsart (im folgenden kurz mit „Versuchsemulsion" bezeichnet) hat einen sehr großen Anteil von Körnern, welche an Größe die größten Körner in hochempfindlichen Emulsionen noch erheblich übertreffen[1]) und dabei ziemlich gleich groß sind. Der Durchmesser dieser Körner beträgt 6 bis 8 μ. Dabei ergab ein Empfindlichkeitsvergleich, daß eine solche Schicht ungefähr 75000mal unempfindlicher ist, als die Agfa-Kontrast-Emulsion (photomechanische Platte geringer Empfindlichkeit), und ungefähr 10^7mal unempfindlicher als eine hochempfindliche Schicht. Die Schwärzungskurve der zu den vorliegenden Untersuchungen verwandten Emulsion ist in Abb. 1 wiedergegeben.

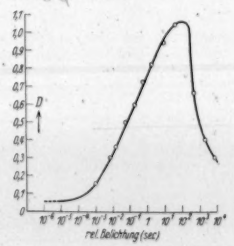

Abb. 1. Schwärzungskurve der Versuchsemulsion. (Die Abszisse steigt hier pro Teilstrich um den Faktor 10 an. Die Emulsion arbeitet sehr flach).

Als Lichtquelle zur Herstellung verschiedener Belichtungsstufen bei den Versuchen wurde eine 300-Watt-Nitralampe hinter einer Mattscheibe verwendet.

Die Beobachtung der Entwicklung erfolgte bei 1500facher linearer Vergrößerung. Als Lichtquelle diente hierbei eine Nitralampe von

1) Vgl. die zusammenfassende Darstellung in: Meidinger, Theoretische Grundlagen der phot. Prozesse, Handb. d. wiss. Phot. Bd. V, S. 228 ff. Wien 1932.

1) Vgl. z. B. die Angaben über verschiedene Handelsemulsionen in: Meidinger, Grundlagen d. phot. Prozesse, loc. cit. Tab. 13, S. 35/36. — Die größten Körner haben hier einen Durchmesser von 2 μ.

100 Watt unter Vorschaltung der roten Glasfilter Nr. R. G. 2 bzw. R. G. 5 von Schott, Jena (2 mm Dicke), und 3 cm ges. $FeSO_4$-Lösung. Die Lampe befand sich außerhalb, das Mikroskop in der Dunkelkammer. Die Beleuchtung geschah durch ein Fenster in der Dunkelkammerwand.

Um die Schicht nach der Belichtung unter dem Mikroskop in der jeweils gewünschten Weise (Entwickeln, Fixiern, Baden in verschiedenen Lösungen) behandeln zu können, wurden kleine viereckige Plättchen mit der Schicht (etwa 1 cm²) auf zweckmäßig eingerichteten Objektträgern so aufgekittet, daß ein kleiner Zwischenraum (0,3 mm) zwischen Schicht und Objektträger lag. Mit Hilfe von Pipetten mit dünn ausgezogenen Spitzen konnte leicht unter die Schicht die gewünschte Lösung gebracht werden oder diese durch Absaugen mit Fließpapier wieder entfernt werden. Die Lösung breitet sich infolge Kapillarwirkung schnell und gleichmäßig unter der Schicht aus. Um bei dieser Anordnung mit der Ölimmersion arbeiten zu können, muß die Emulsion auf Glas von 0,1 bis 0,2 mm Dicke gegossen werden. Weiterhin ist, um einzelne Körner gut beobachten zu können, die Verwendung von Einkornschichten notwendig.

Als Entwickler wurden ein sehr langsam arbeitender Metol-Hydrochinon-Entwickler mit Soda und viel *KBr* nach Svedberg[1]) benutzt (im folgenden stets als „Versuchsentwickler" bezeichnet).

Bei den Beobachtungen wurde folgendermaßen verfahren: Nachdem das Plättchen belichtet und auf den Objektträger aufgekittet war, wurde unter dem Mikroskop (bei roter Beleuchtung) eine für die Beobachtung geeignete Stelle, d. h. eine Stelle mit möglichst vielen freiliegenden gleich großen Körnern gesucht. Im Okular befand sich ein Raster. Dieses Raster war auf einen Skizzenblock skizziert, und in diese Skizze wurden einige (5 bis 10) der größten Körner eingetragen. Darauf wurde der Entwickler in der beschriebenen Weise unter das Präparat gegeben, Beginn und Ende der Entwicklung (innerhalb der Gesamtentwicklungszeit) von jedem der aufgezeichneten Körner mit Hilfe einer Stoppuhr gemessen und an den einzelnen Körnern in der Skizze vermerkt. Man erhält auf diese Weise sowohl die Zahl der Körner, bei denen nach einer bestimmten Entwicklungsdauer die Entwicklung begonnen hat (angentwickelte Körner), als auch die Zahl der nach dieser Zeit durchentwickelten Körner. Weiter ergibt sich die mittlere Dauer für die Durchreduktion pro Korn. Die Ergebnisse von möglichst vielen solcher Einzelmessungen wurden schließlich summiert und gemittelt. Aus solchen Mittelwerten (40 bis 80 Einzelwerte) sind die folgenden Kurven (Abb. 2) erhalten.

1) The Svedberg, Phot. J. **62** (2), **46**, 189, 1922. (Lösung I: 2 g Metol, 8 g Hydrochinon, 72 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, 25 g KBr, 1000 ccm Wasser. Lösung II: 76 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, 1000 ccm Wasser. Zum Gebrauch werden gleiche Vol. von Lösung I und II gemischt).

2. Vorversuche.

Die erste Reihe von Versuchen dieser Art hatte den Schleier, welcher durch die Belichtung bei der mikroskopischen Beobachtung verursacht wird, zu ermitteln. Es zeigte sich, daß trotz der geringen Empfindlichkeit der Versuchsemulsion noch ein stark störender Schleier eintritt. Um diesen Schleier auszuschalten, wurde die Schicht der Glasplättchen nach der Belichtung und dem Aufkitten auf den Objektträger zunächst durch Baden mit einer Lösung von Pinakrytolgelb desensibilisiert (2 min, 1 : 2000). Es ergab sich, daß bei diesem Verfahren der Schleier nicht mehr als störend anzusehen ist. Es erhob sich jedoch nun die Frage, ob der Desensibilisator die Entwicklung beeinflußt. Um dies zu prüfen, wurden verschiedene Versuche ausgeführt mit dem Ergebnis, daß hier durch die Anwendung der Desensibilisierung zwecks Vermeidung von Schleier durch das Licht der Mikroskopbeleuchtung Daten über die Entwicklungsgeschwindigkeit relativ zueinander prinzipiell nicht gefälscht werden und absolut zur unbehandelten Schicht nur verschoben werden, ohne den Charakter (z. B. Solarisation) der Emulsion zu verändern. Weitere Versuche zur Bestätigung dieses Befundes folgen weiter unten.

3. Messung der Entwicklungsgeschwindigkeit der Körner bei verschiedenen Belichtungen.

Es war nun zunächst einmal von Interesse zu sehen, wie sich, nach der beschriebenen Methode betrachtet, der Aufbau der Schwärzungskurve darstellt. Insbesondere galt dies für das Gebiet der Solarisation. Zur Untersuchung dieses Problems wurden Zählungen und Entwicklungszeitmessungen bei sechs verschiedenen Belichtungen, welche sich über das ganze Gebiet der Schwärzungskurve erstreckten, vorgenommen, und zwar (vgl. Abb. 1) bei den Belichtungen 0 (Schleier), $^1/_{100}$ sec[1]), 1 sec, 100 sec, 500 sec, 10^4 sec. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Aus den Kurven der Abb. 2 ergibt sich mit großer Deutlichkeit der Aufbau einer Schwärzung. Nach dem Eindringen des Entwicklers

1) Diese Belichtungen wurden mit Hilfe eines Schlitzverschlusses ausgeführt.

in die Schicht setzt zunächst nur an einzelnen Körnern die Entwicklung ein. Bei weiterer Entwicklung fangen mehr Körner an zu entwickeln, bis eine der Belichtung entsprechende Grenze erreicht ist. Bei erhöhter Belichtung steigt die Zahl der nach einer bestimmten Entwicklungsdauer entwickelten Körner zunächst an, bis bei Belichtungen, welche dem obersten Teil der Schwärzungskurve entsprechen, das Maximum erreicht ist.

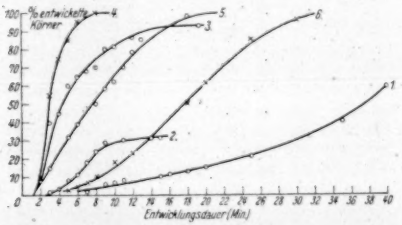

Abb. 2. Abhängigkeit der entwickelten Körner (Proz. aller betrachteten Körner) von der Entwicklungsdauer bei verschiedenen Belichtungen.
Kurve 1. Schleier. Mittlere Reduktionsdauer pro Korn: 55 sec.—83 Körner ausgemessen.
Kurve 2. 10^{-2} sec. Mittlere Reduktionsdauer pro Korn: 75 sec.—115 Körner ausgemessen.
Kurve 3. 1 sec. Mittlere Reduktionsdauer por Korn: 64 sec—74 Körner ausgemessen.
Kurve 4. 10^{2} sec. Mittlere Reduktionsdauer pro Korn: 74 sec.—88 Körner ausgemessen.
Kurve 5. $5 \cdot 10^{2}$ sec. Mittlere Reduktionsdauer pro Korn: 65 sec.—48 Körner ausgemessen.
Kurve 6. 10^{4} sec. Mittlere Reduktionsdauer pro Korn: 59 sec.—84 Körner ausgemessen.

Danach beginnt im Gebiet der Solarisation die Zahl der mit der Entwicklung beginnenden Körner zurückzugehen. Die Verhältnisse werden hier wieder denen bei geringen Belichtungen ähnlich, jedoch mit dem Unterschied, daß hier bei längeren Entwicklungszeiten alle Körner entwickelt werden, während bei kleinen Belichtungsstufen ein Grenzwert erreicht wird. Die Solarisation wird also bei genügend langen Entwicklungszeiten aufgehoben, wie dies vor kurzem auch von Arens[1]) gefunden wurde.

Die Zeit für die Durchentwicklung eines Kornes ist im Verhältnis zu der Zeit der Gesamtentwicklungsdauer, welche die Entwickelbarkeit aller Körner bei einer bestimmten Belichtung voll ausnutzt (10—15 min) im gesamten Gebiet der Schwärzungskurve einschließlich der Solarisation nur klein. Man kann sie in großen Zügen als konstant ansehen, denn die Abweichungen der erhaltenen Daten untereinander liegen innerhalb der Fehlergrenzen und lassen deshalb nähere Schlüsse nicht zu. Die mittlere Durchreduktionszeit pro Korn beträgt im vorliegenden Fall, wobei die Besonderheit der Emulsion und vor allem des Versuchsentwicklers zu berücksichtigen ist, im Mittel 65 ± 10 sec. Entsprechende Ergebnisse wurden unter anderen Verhältnissen (andere doch ähnliche Emulsionen und Entwickler) bei Vorversuchen gewonnen.

Um die Verhältnisse im Solarisationsgebiet, welche besonders von Interesse sein dürften, recht anschaulich wiederzugeben, ist in Abb. 3, s. Tafel V, das mikroskopische Bild eines Entwicklungszustandes nach 10 Minuten Entwicklungsdauer bei der Belichtungsstufe 10^{4} sec reproduziert. Aus der Kurve 4 der Abb. 2 ist im Verein mit der Kurve aus Abb. 1 zu entnehmen, daß im Maximum der Schwärzungskurve nach 10 Minuten längst alle Körner entwickelt worden sind. Bei der einhundertmal stärkeren Belichtung von 10^{4} ist jedoch, wie aus der Abb. 3 ersichtlich ist, nur erst ein kleiner Teil aller Körner entwickelt, während die meisten anderen Körner noch ohne Entwicklungsspuren sind. (Die schwarzen Punkte in den Körnern sind primäres Lichtsilber, verstärkt durch die Belichtung bei der Aufnahme.) Die beiden geschwärzten Körner sind in der Zeit von 7 Minuten 20 sec bis 7 Minuten 45 sec und 9 Minuten 15 sec bis 10 Minuten entwickelt worden. Ein etwas größeres Gesichtsfeld läßt Abb. 4, s. Tafel V, überblicken. Auch hier sind nur völlig geschwärzte Körner neben noch völlig unangegriffenen zu bemerken.

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu den neueren Anschauungen über die Solarisation insbesondere denen von Scheffers, nach welchen die Solarisation durch eine stark verlängerte Dauer der Durchreduktion der stark belichteten Körner gegenüber solchen kleinerer Belichtung entstehen soll. Sie stehen insofern in Übereinstimmung mit den Anschauungen von Eder, Lüppo-Cramer, Svedberg sowie von Arens und Kipphan als diese die Solarisation auf eine verminderte Zahl der entwickelten Körner zurückführen[1]). Scheffers fand die Zahl der nach seiner Meinung nur anentwickelten, aber nicht durchentwickelten Körner in Solarisationsgebiet nur wenig kleiner als im Gebiet des Maximums der S-Kurve.

1) H. Arens, Zeitschr. f. wiss. Phot. **33**, 105 ff., 1934.

1) Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei Meidinger, Theoret. Grundlagen d. phot. Prozesse, loc. cit. S. 271, insbes. S. 275. Anmerk.: Die quantitativen Ergebnisse von Svedberg (Zeitschr. f. wiss. Phot. **20**, 47/48, 1920/21), sowie die von Arens und Kipphan (Zeitschr. f. wiss. Phot. **28**, 229. 1930), daß die Zahl der entwickelten Körner im Gebiet der Solarisation abnimmt, sind hier nicht genügend hervorgehoben und berücksichtigt.

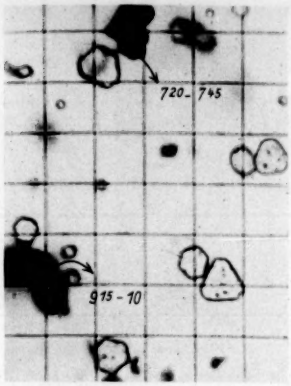

Abb. 3. Mikrophotogramm (Vergr. etwa 1500fach lin.) einer solarisierten Schicht nach 10 Min. Entwicklungsdauer. — Die eingetragenen Zahlen bedeuten Beginn und Ende der Entwicklung der beiden Körner innerhalb der Gesamtentwicklungszeit.

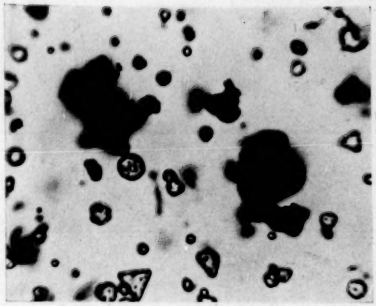

Abb. 4. Mikrophotogramm einer solarisierten Schicht nach 15 Min. Entwicklungsdauer (Vergrößerung etwa 1000fach lin.).

Mikrophotogramme von Bromsilberkörnern mit Punkten der direkten Schwärzung. I.

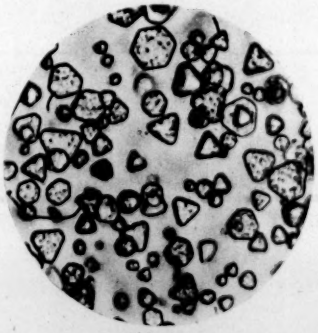

Abb. 16a.

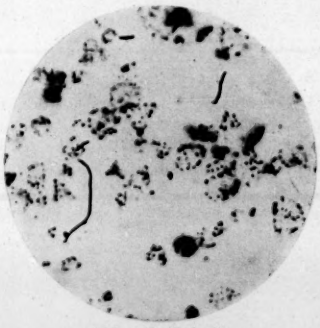

Abb. 16b (fixiert).

Belichtung 1 Std. (vgl. Text).

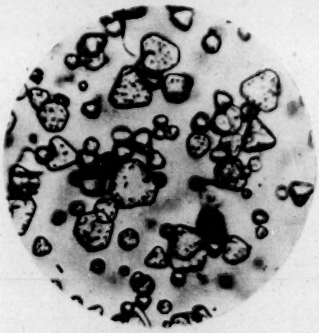

Abb. 17a.

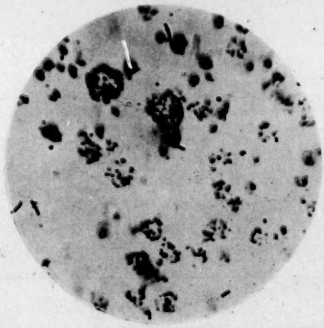

Abb. 17b (fixiert).

Belichtung 5 Std. (vgl. Text).

Aber auch die Beschreibung, welche Scheffers von seiner Beobachtung macht, ist nicht eindeutig. Auch er spricht von einem „Rückgang der Zahl der großen, schwarzen, entwickelten Körner[1])". Weiter führt er aus, „daß manche jener solarisierten Körner so klein sind, daß sie nicht mehr wahrgenommen und gezählt werden konnten[2])". Nun tritt aber, wie auch Scheffers in seiner Arbeit erwähnt, ungefähr gleichzeitig mit der Solarisation die direkte Schwärzung auf und damit dürften, zumal in den großen Körnern, die bekannten schwarzen Punkte erscheinen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß Scheffers-Silberpunkte der direkten Schwärzung als Entwicklungsansätze angesehen und als solche mitgezählt hat. (Bei der hier verwandten Versuchsemulsion waren bereits im Gebiet des Maximums der S-Kurve deutlich direkte Silberpunkte sichtbar.)

Außerdem ist hier sehr deutlich direkt zu beobachten, was bereits Svedberg[3]) durch Kornzählungen innerhalb verschiedener Korngrößenklassen einer Emulsion feststellte, daß nämlich die kleinen Körner wie auch aus Abb. 3 zu ersehen ist, wesentlich weniger stabil in ihrem solarisierten Zustand sind, als die großen Körner. Dies tritt besonders stark bei längeren Entwicklungszeiten (15—20 min) hervor, wo fast ausschließlich nur noch große Körner unentwickelt und fast alle kleinen Körner bereits geschwärzt sind. Auch hierdurch wird also bewirkt, daß bei der Betrachtung des fixierten Bildes, wie es Scheffers tat, der Eindruck erweckt wird, daß anscheinend die Masse der entwickelten Körner abnimmt und die Zahl nur wenig verändert wird.

Eine weitere Beobachtung, welche der Auffassung einer langsamen Entwicklung im Solarisationsgebiet gerade entgegenläuft, ist der an einzelnen Körnern festgestellte Verlauf der Entwicklung. Man kann hier bei den großen Körnern, zumal mit langsam arbeitendem Entwickler, sehr gut den Verlauf der Entwicklung ungefähr zahlenmäßig verfolgen, indem man die geschwärzte Fläche der entwickelten Körner nach den verschiedenen Zeiten nach dem Einsetzen der Entwicklung abschätzt. Trägt man die Anteile der geschwärzten Fläche in Funktion der Entwicklungsdauer auf, so ergibt sich bei den vorliegenden Versuchen stets eine gegen die x-Achse konvex niemals aber konkav verlaufende Kurve, d. h. die Entwicklungsgeschwindigkeit der einzelnen Körner wird mit zunehmender Schwärzung der Körner beschleunigt. Die Beschleunigung ist meistens sehr auffallend bei langsam entwickelnden Körnern. Im Solarisationsgebiet verläuft die Entwicklung häufig besonders heftig unter Auseinanderbrechen der Kristalle.

Bei all diesen Messungen gelingt es natürlich nicht immer, das sehr plötzliche Eintreten der Entwicklung, das sich als kleiner schwarzer Punkt am Bromsilberkorn zu erkennen gibt, zeitlich genau zu erfassen. Es mag auch vorgekommen sein, daß solche kleinen Ansatzstellen längere Zeit am Korn vorhanden gewesen sind, ohne daß sie für die Durchentwicklungszeiten der Körner in Rechnung gezogen wurden. Dies dürfte aber für das Problem von untergeordneter Bedeutung sein, solange diese Schwärzung zu vernachlässigen ist gegen die Schwärzung des ganzen Kornes. Sobald jedoch dies nicht mehr der Fall war, wenn also die Schwärzung bereits merklich war, und der Zeitpunkt des Beginns der Schwärzung nicht beobachtet worden war, so wurde nur der Endpunkt der Entwicklung für die Messung gewertet und das Korn für die Bestimmung der mittleren Reduktionsdauer nicht berücksichtigt. In Zweifelsfällen wurde stets der Zeitpunkt als Beginn der Entwicklung angesehen, wo ein Wachsen des Keimes zu beobachten war. Solche Zweifelsfälle traten jedoch bei allen Belichtungsstufen (nicht nur etwa im Solarisationsgebiet) auf. — In extremen Fällen werden Zeiten für die Dauer der Durchentwicklung pro Korn gemessen, die um den Faktor vier vom Mittelwert abweichen (n. b. dies bei gleich großen Körnern!). — In den meisten Fällen wurde eine Entwicklungsansatzstelle beobachtet[1]). Eine starke Zunahme mit größeren Belichtungen, etwa in dem Maße, daß die Ansatzstellen nicht mehr hätten gezählt werden können, trat hier bei der Versuchsemulsion nicht ein. Außerdem war häufig zu erkennen, daß beim Auftreten mehrerer Ansatzstellen die Ausbreitung der Schwärzung von einem Ansatz so überwog, daß dagegen die Wirksamkeit der übrigen Ansätze zu vernachlässigen war. Die Ansatzstellen traten fast nur am Rande der Körner auf. Zahlenmäßige Messungen über die Ansatzstellen sind nicht gemacht worden.

Um ergänzend zu den Vorversuchen zu untersuchen, wieweit durch Anwendung der Desensibilisation die Versuchsdaten für die mittlere Reduktionsdauer pro Korn beeinflußt werden, wurden einige Versuchsreihen, und zwar bei den Belichtungen 0 (Schleier), 1 sec und 10^4 sec ohne Desensibilisierung (jedoch bei einem Wasservorbad von 2 min) vorgenommen. Die

1) Zit. nach H. Scheffers, Zeitschr. f. Phys. 20, 122, 1923.

2) H. Scheffers, loc. cit. S. 116.

3) The Svedberg, loc. cit. S. 47/48. — Siehe Anmerk. S. 314, linke Spalte, unter 1).

1) Im Gegensatz zu anderen hochempfindlichen Emulsionen vgl. z. B. Meidinger, Handb. d. Phot. loc. cit. Tab. 147, S. 234/235.

Kurven für die Prozentzahlen der entwickelten Körner liegen natürlich hier für die Versuche ohne Pinavorbad stets höher als die Kurven der Abb. 2. Ihre Wiedergabe erübrigt sich hier. Die mittleren Reduktionszeiten pro Korn ließen gegenüber dem oben angegebenen Wert 65 ± 10 sec keinen Einfluß der Desensibilisation erkennen.

Die bisherigen Ausführungen ergeben, daß der allgemeine Begriff Entwicklungsgeschwindigkeit offenbar durch zwei Komponenten bestimmt wird, und zwar durch

1. den Beginn der Entwicklung der Bromsilberkörner charakterisiert z. B. durch den Verlauf der Kurven der Abb. 2;
2. die Dauer der mittleren Durchreduktion pro Korn.

Es läßt sich aus der Konstanz der mittleren Reduktionsdauer und den Kurven der Abb. 2 schon erkennen, daß beide Komponenten voneinander weitgehend unabhängig sind.

4. Die Entwicklungsgeschwindigkeit bei veränderter Entwicklerzusammensetzung.

Durch die nun folgenden Versuche war im Gegensatz zu den oben angeführten, bei denen nur die erste Komponente der Entwicklungsgeschwindigkeit variierte, festzustellen, ob und wieweit auch die zweite Komponente, die mittlere Dauer für die Reduktion pro Korn, beeinflußt werden kann. Hier mußten offenbar die Entwicklungsbedingungen veränderlich gestaltet und die Belichtungsbedingungen zweckmäßig konstant gehalten werden. Als Belichtung wurde stets 1 sec bei der allgemein verwendeten Lichtquelle (siehe oben) gewählt. An dem Versuchsentwickler wurde nacheinander verändert:

1. die Gesamtkonzentration;
2. die Alkalikonzentration;
3. die *KBr*-Konzentration.

a) Veränderung der Gesamtkonzentration des Entwicklers.

Die Entwicklerkonzentration wurde bis zu $^1/_8$ der hier allgemein angewandten Konzentration des Versuchsentwicklers variiert. Bei dieser Verdünnung ergaben sich jedoch schon Unregelmäßigkeiten in den beobachteten Daten, welche auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen sind. Zuverlässige Versuchsreihen ergaben sich für die Konzentrationen 1, $^1/_2$ und $^1/_4$. Die Versuchsergebnisse sind in den Kurven der Abb. 5 und 6 enthalten.

Die Dauer für die Durchreduktion eines Kornes wird beträchtlich durch die Entwicklerkonzentration beeinflußt (mittlere Reduktionszeiten: 65 sec, 100 sec, 273 sec entsprechend den Entwicklerkonzentrationen 1; 0,5; 0,25), und zwar annähernd proportional der Entwicklerkonzentration.

Will man bei diesen Versuchsbedingungen die Abhängigkeit der entwickelten Körner von der Entwicklerkonzentration untersuchen, so ist es (vor allem für kurze Entwicklungszeiten) genauer, die Kornzahlen für die anentwickelten Körner zu vergleichen. Die Verschiedenheiten für die Durchentwicklung werden dadurch ausgeschaltet. In den Kurven der Abb. 5 und 6 sind daher sowohl die Daten für die anentwickelten Körner als auch für die durchentwickelten Körner wiedergegeben.

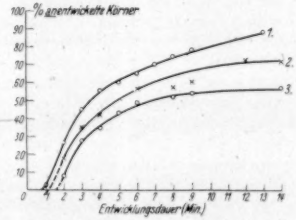

Abb. 5. Abhängigkeit der Zahl der anentwickelten Körner von der Entwicklungsdauer bei verschiedenen Entwicklerkonzentrationen. — Belichtung 1 sec.
Kurve 1. Relative Entwicklerkonzentration 1,0.
Kurve 2. Relative Entwicklerkonzentration 0,5.
Kurve 3. Relative Entwicklerkonzentration 0,25.

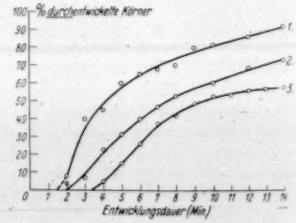

Abb. 6. Abhängigkeit der Zahl der durchentwickelten Körner von der Entwicklungsdauer bei verschiedenen Entwicklerkonzentrationen. Belichtung 1 sec.
Kurve 1. Relative Entwicklerkonzentration 1,0. Mittlere Reduktionsdauer pro Korn 65 sec. — 46 Körner ausgemessen.
Kurve 2. Relative Entwicklerkonzentration 0,5. Mittlere Reduktionsdauer pro Korn 100 sec. — 40 Körner ausgemessen.
Kurve 3. Relative Entwicklerkonzentration 0,25. Mittlere Reduktionsdauer pro Korn 273 sec. — 55 Körner ausgemessen.

Trägt man noch die Prozent anentwickelten Körner für je eine konstante Entwicklungszeit in Abhängigkeit der Konzentration des Entwicklers auf, so erhält man die Kurven der

Abb. 7. Diese sind offenbar annähernd Exponentialfunktionen, deren Kurven parallel zueinander verlaufen. Im Gegensatz hierzu besteht zwischen Konzentration und Durchreduktionszeit pro Korn Proportionalität. Die Verschiedenartigkeit der beiden Vorgänge wird hierdurch deutlich: während bei dem Beginn der Entwickelbarkeit der Körner die Wahrscheinlichkeit eine Rolle spielen dürfte, ist der Vorgang der Reduktion selbst ein Reaktionsablauf, annähernd proportional der Konzentration der reduzierenden Lösung.

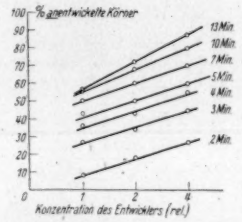

Abb. 7. Abhängigkeit der Zahl der anentwickelten Körner von der Entwicklungskonzentration bei konstanten Entwicklungszeiten.

b) Veränderung der Alkalikonzentration.

Die Abb. 8–11 enthalten die Resultate für die Abhängigkeit der beiden für die Entwicklung maßgeblichen Komponenten von der Alkalikonzentration im Entwickler. Für die erste Komponente sind wiederum aus dem gleichen Grunde, wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt wurde, die Zahl bzw. Kurven sowohl für die anentwickelten Körner als auch auch für die durchentwickelten Körner wiedergegeben (Abb. 8 und 9).

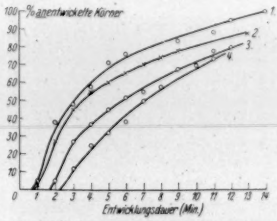

Abb. 8. Abhängigkeit der Zahl der anentwickelten Körner von der Entwicklungsdauer bei verschiedener Na_2Co_3-Konzentration im Entwickler.

Kurve 1: $[Na_2CO_3]$ = 3,8 Proz.,
Kurve 2: $[Na_2CO_3]$ = 1,9 Proz.,
Kurve 3: $[Na_2CO_3]$ = 0,95 Proz.,
Kurve 4: $[Na_2CO_3]$ = 0,48 Proz.

Während die Abhängigkeit der Prozentzahlen für die anentwickelten Körner hier wie bei den entsprechenden Bedingungen im vorigen

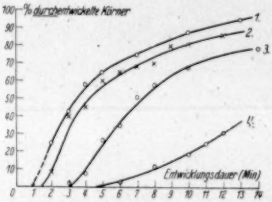

Abb. 9. Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner von der Entwicklungsdauer bei verschiedener Na_2CO_3-Konzentration im Entwickler.

Kurve 1: $[Na_2CO_3]$ = 3,8 Proz.,
Kurve 2: $[Na_2CO_3]$ = 1,9 Proz.,
Kurve 3: $[Na_2CO_3]$ = 0,95 Proz.,
Kurve 4: $[Na_2CO_3]$ = 0,48 Proz.

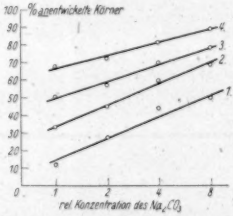

Abb. 10. Abhängigkeit der Zahl der anentwickelten Körner von der Konzentration des Na_2CO_3 im Entwickler.

Kurve 1: Entwicklungsdauer 3 Min.,
Kurve 2: Entwicklungsdauer 5 Min.,
Kurve 3: Entwicklungsdauer 7 Min.,
Kurve 4: Entwicklungsdauer 10 Min.

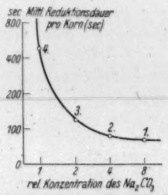

Abb. 11. Abhängigkeit der mittleren Reduktionszeit pro Korn von der Konzentration des Na_2CO_3 im Entwickler (vgl. Tabelle 1).

Abschnitt annähernd durch Exponentialfunktion dargestellt werden können, entsprechend dem geradlinigen Verlauf der Kurven in Abb. 10, läßt sich die Kurve der Abb. 11 gut darstellen durch eine Gleichung der Form

$$t = k_1 + \frac{k_2}{c^2},$$

wobei t die mittlere Reduktionsdauer pro Korn, c = Konzentration des Na_2CO_3, k_1 und k_2 Konstanten bedeuten. Setzt man die Konzentration c entsprechend dem 4. Punkt in der Kurve der Abb. 11 gleich 1, dementsprechend die weiteren Konzentrationen gleich 2, 4, 8, und für k_1 gleich 35, k_2 gleich 450, so ergibt sich folgender Vergleich zwischen den gefundenen und berechneten Werten:

Tabelle I.

Relative Konzentration des Na_2CO_3 im Entwickler	Mittlere Reduktionszeiten pro Korn (sec)	
	ber	gefunden
1	480	483 (41 Körner ausgemessen)
2	147	120 (33 Körner ausgemessen)
4	63	65 (46 Körner ausgemessen)
8	42	57 (34 Körner ausgemessen)

c) Veränderung der Kaliumbromidkonzentration im Entwickler.

Schließlich war noch von Interesse die Abhängigkeit der Entwicklung von der KBr-Konzentration im Entwickler nach der beschriebenen Methode zu untersuchen. Die hierüber erhaltenen Versuchsdaten sind in Abb. 12 und 13 zusammengestellt.

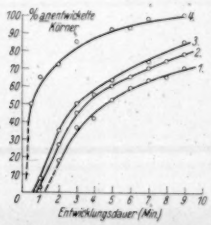

Abb. 12. Abhängigkeit der Zahl der anentwickelten Körner von der KBr-Konzentration im Entwickler.
Kurve 1: $[KBr] = 2{,}5$ Proz.,
Kurve 2: $[KBr] = 1{,}25$ Proz.,
Kurve 3: $[KBr] = 0{,}5$ Proz.,
Kurve 4: $[KBr] = 0{,}25$ Proz.

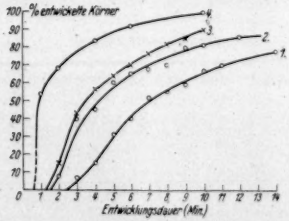

Abb. 13. Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner von der KBr-Konzentration im Entwickler. Kurve 1—4 wie in Abb. 12.

Werden die Prozentzahlen für die anentwickelten Körner aus der Abb. 2 für gleiche Entwicklungszeiten in Abhängigkeit der Bromkaliumkonzentration aufgetragen, z. B. für 4 min Entwicklungsdauer, so ergibt sich Kurve 1 in Abb. 14. Kurve 2 stellt die entsprechende Abhängigkeit für die mittlere Reduktionsdauer pro

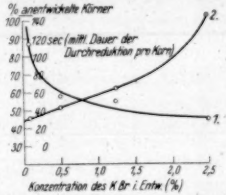

Abb. 14. Abhängigkeit der Entwicklung von der KBr-Konzentration im Entwickler.
Kurve 1: Prozent anentwickelter Körner in Abhängigkeit der KBr-Konzentration nach 4 Min. (vgl. Abb. 12).
Kurve 2: Mittlere Reduktionsdauer pro Korn in Abhängigkeit der KBr-Konzentration (47, 46, 42, 35 Körner ausgemessen).

Korn dar. In beiden Kurven gemeinsam kommt zum Ausdruck, daß von bestimmten höheren Bromkaliumkonzentrationen ab die Entwicklungsfähigkeit der Körner ziemlich plötzlich verändert ist. Dies äußert sich für die Entwicklungskomponente, welche die Zahl der entwicklungsfähigen Körner bestimmt, darin, daß dann die Kornzahlen nur noch sehr wenig mit weiter steigender KBr-Konzentration abfallen, nachdem sie zuerst bei kleineren KBr-Konzentrationen steil abgenommen hatten. Ungefähr in demselben Konzentrationsgebiet, wo also ein Grenzwert für die Zahl der entwicklungsfähigen Körner erreicht ist, steigt nun auch plötzlich die Reduktionsdauer der Körner stark an, nachdem sie vorher linear mit wachsenden KBr-Konzentrationen angewachsen waren. Diese kritische Bromkaliumkonzentration liegt nach den Kurven der Abb. 14 für die hier vorliegenden Verhältnisse um 1 Proz. KBr.

Dieser Effekt ist vom Verfasser teilweise schon einmal früher gefunden[1]) worden, und zwar bei Untersuchung der Entwicklungsgeschwindigkeit nach der Methode der Zeitmessung des Erscheinens der ersten Bildspuren. Auch hier wurde beobachtet, daß sich mit steigender KBr-Konzentration im Entwickler die Entwicklungsgeschwindigkeit einen Grenzwert nähert, entsprechend dem Verlauf der Kurve 1 in Abb. 14.

1) W. Meidinger, Zeitschr. f. phys. Chem. **114**, 93, 1925.

Mikrophotogramme von Bromsilberkörnern mit Punkten der direkten Schwärzung. II.

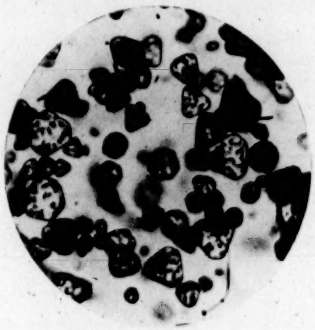

Abb. 18a.

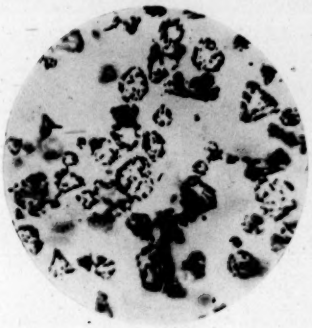

Abb. 18b (fixiert).

Belichtung 1 Std. mit NO_2' (vgl. Text).

Abb. 19a.

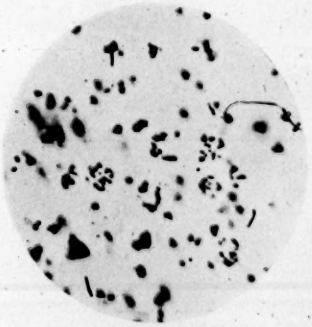

Abb. 19b (fixiert).

Belichtung 5 Std. mit NO_2' (vgl. Text).

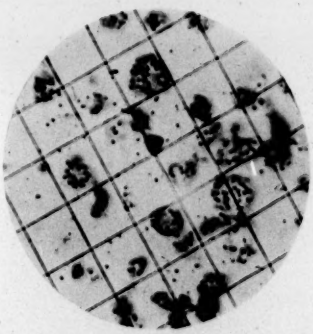

Abb. 20. Mikrophotogramm physikalisch, nach dem Fixieren an-entwickelter Körner.

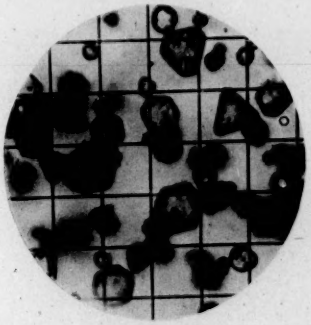

Abb. 21. Mikrophotogramm chemisch an-entwickelter Körner. (Belichtung des Präparates wie bei Abb. 20.)

Die beschriebene Erscheinung ist früher durch eine Schutzhülle von adsorbierten Bromionen, welche das Korn bei genügend hohen Konzentrationen umgibt, und vor dem Einwirken des Entwicklers schützt, gedeutet worden[1]).

Betreffs der Kurve 2 in Abb. 14 ist der zunächst lineare Anstieg als Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes anzusehen. Bei höheren Konzentrationen treten auch hier bei dem Reduktionsvorgang Komplikationen auf, welche die Geschwindigkeit des Prozesses stark herabsetzen. Man könnte dies mit der Bildung schwer reduzierbarer *AgBr-KBr*-Komplexe erklären.

5. Die Wirkung der NO_2-Ionen vom Standpunkt der Entwicklungsgeschwindigkeit aus betrachtet.

Die Wirkung des NO_2', wie sie sich in der Aufhebung der Solarisation äußert, ist für die Deutung des Wesens der Solarisation stets von großer Wichtigkeit gewesen[2]). Nach den Ergebnissen der vorstehend geschilderten Versuche war es interessant, quantitativ zu untersuchen, wieweit die Wirkung des NO_2' auf einer Beschleunigung der ersten oder zweiten Entwicklungsgeschwindigkeitskomponente beruht. Dies läßt sich mit der beschriebenen Methode leicht ausführen.

Eine genügende Anzahl mit der Versuchsemulsion begossener Plättchen wurde 5 min in

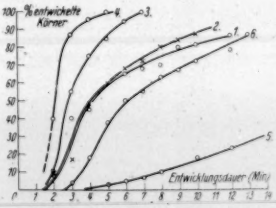

Abb. 15. Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner von der Entwicklungsdauer bei verschiedenen Belichtungen nach Behandlung der Schicht mit $NaNO_2$. — Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven der unbehandelten Schichten eingezeichnet.

Kurve 1: ohne NO_2' | 1 sec. Belichtungsdauer
Kurve 2: mit NO_2' |
Kurve 3: ohne NO_2' | 100 sec. Belichtungsdauer
Kurve 4: mit NO_2' |
Kurve 5: ohne NO_2' | 10^4 sec. Belichtungsdauer
Kurve 6: mit NO_2' |

1) Vgl. hierzu die Beobachtung von G. Schwarz, Phot. Korr. Beil. Nr. 5, S. 27—34, 1933.
2) Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei Meidinger, Theoret. Grundlagen d. phot. Proz., loc. cit. S. 276.

$NaNO_2$-Lösung von 2,5 Proz. gebadet, darauf in destilliertem Wasser kurz gewässert und getrocknet. Mit diesen so behandelten Plättchen wurden die Entwicklungsmessungen bei den Belichtungen 1 sec, 100 sec und 10^4 sec ausgeführt. Die Ergebnisse sind in den Kurven der Abb. 15 verzeichnet.

Es ergibt sich aus den Versuchsdaten, daß die solarisationsaufhebende Wirkung des NO_2' allein auf der günstigen Beeinflussung der ersten Entwicklungsgeschwindigkeitskomponenten (Entwicklungswahrscheinlichkeit) beruht, während die mittlere Reduktionsdauer pro Korn gegenüber den gefundenen Daten für die unbehandelte Emulsion unverändert bleibt (58 sec für Belichtung 1 sec, 66 sec für Belichtung 100 sec, 67 sec für Belichtung 10^4 sec; 49, 33 und 42 Körner ausgemessen).

Auch die Versuche über die Wirkung des NO_2' bekräftigen die Anschauung, daß die Solarisation nicht durch eine verlängerte Durchreduktionszeit der stark belichteten Körner, sondern durch eine Verringerung der Möglichkeit für den Ansatz der Entwicklung am Korn herbeigeführt wird.

6. Weitere Versuche und Anwendungsmöglichkeiten der Methoden.

Einige Versuche zunächst nur qualitativer und orientierender Art haben noch verschiedene wichtige Anwendungsmöglichkeiten der Methode gezeigt. Vor allem eröffnet sich hier ein Weg durch Beobachtung der direkten Schwärzung Schlüsse auf die Verteilung des latenten Bildes zu ziehen. Die Abb. 16—19 (s. Tafel V u. VI) sind Mikrophotogramme stark belichteter Körner der Versuchsemulsion. Die Umrisse der aufgelösten Kristalle in Abb. 16b—19b sind noch deutlich zu erkennen. Betrachtet man das Bild unter dem Mikroskop sofort nach dem Fixieren, also noch im feuchten Zustand der Gelatine, so gewahrt man die schwarzen Silberpunkte in heftiger Brownscher Bewegung innerhalb der Kristallvakuolen. Die Abb. 16b bis 19b sind nach dem Trocknen der Schicht aufgenommen und zeigen deshalb andere Stellen der Präparate wie die der Abb. 16a—19a. Die Abb. 18 und 19 zeigen Mikrophotogramme von Körnern der Versuchsemulsion, welche vor dem Belichten mit NO_2' behandelt wurden. Ein Vergleich mit den Abb. 16 und 17 zeigt deutlich Unterschiede im Verteilungszustand bzw. der Menge des ausgeschiedenen Silbers in den Körnern. Um jedoch hierüber sichere Aussagen machen zu können, sind noch weitere Messungen zu machen, insbesondere über die zu den Belichtungen gehörigen Silbermengen.

Weiter bietet die Methode die Möglichkeit, den Aufbau der Schwärzungskurve bei der physikalischen Entwicklung zu studieren. Abb. 20 (s. Tafel VI) zeigt das Mikrophotogramm einer 1 sec belichteten und nach dem Fixieren physikalisch anentwickelten Schicht. Abb. 21 (s. Tafel VI) zeigt das Mikrophotogramm unter den gleichen Versuchsbedingungen nach (unterbrochener) chemischer Entwicklung. Es fällt auf, daß bei der physikalischen Entwicklung der Körner sehr viele Entwicklungsansatzstellen pro Korn sichtbar werden, während bei der chemischen Entwicklung im allgemeinen nur eine, selten zwei oder mehr Ansatzstellen (N. B. bei der hier verwandten Versuchsemulsion) zu beobachten sind. Bisher gelang es nicht, die Versuchsemulsion bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren zur Solarisation zu bringen. Weitere Versuche können hier folgendes interessante Resultat ergeben: Es ist die Frage, ob mit steigender Belichtung die steigende Schwärzung allein durch eine vermehrte Zahl von Ansatzstellen pro Korn zustande kommt, oder ob auch die Entwicklungsfähigkeit der Keime eine große Rolle spielt. Daß die Zahl der Keime pro Korn wächst, ließ sich bereits leicht nachweisen. Nach den bisherigen Versuchen scheint es, daß die Zahl der Keime von der Belichtung o (Schleier) — hier sind nur einzelne Entwicklungszentren sichtbar — bis zu sichtbaren Lichteindrücken sprungartig anwächst und sich dann nur noch sehr langsam mit steigender Belichtung erhöht (nicht mehr sehr viel über die in Abb. 20 sichtbaren). Ein Vergleich von Abb. 16, 17 und 20 legt die Vermutung nahe, daß die Zahl der Koagulationszentren der direkten Schwärzung (d. h. der direkten Punkte) größenordnungsmäßig mit der Zahl der Keime im Korn bei der physikalischen Entwicklung übereinstimmt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Bromsilber-Gelatineemulsion (ohne AgJ) hergestellt, welche bei einem sehr großen Prozentsatz sehr großer Körner (6–8 μ) sehr unempfindlich ist (ungefähr 10^2mal unempfindlicher als eine hochempfindliche Emulsion).
2. Unter Verwendung einer solchen Emulsion wird eine Methode ausgearbeitet, mit der die Entwicklung (Beginn und Ende) der einzelnen Körner im Mikroskop zeitlich verfolgt und gemessen werden kann.
3. Eine solche mikroskopische Untersuchung des Entwicklungsverlaufs ergibt bei verschiedenen Belichtungen, daß die mittlere Zeit für die Durchreduktion pro Korn über das ganze Gebiet der Schwärzungskurve einschließlich Solarisation unabhängig (soweit sich dies bei der angewandten Beobachtungsmethode beurteilen läßt) von der Belichtung ist. Der Aufbau der Schwärzungskurve wird nur durch die von der Belichtung abhängige verschiedene Wahrscheinlichkeit für den Entwicklungsbeginn der Körner bedingt.
4. Für das Wesen der Solarisation ergibt sich hieraus, daß sie durch eine Verminderung der Wahrscheinlichkeit für den Ansatz der Entwicklung an den Körnern und nicht durch eine verlängerte Reduktionszeit der Körner herbeigeführt wird.
5. Ganz allgemein zeigen die Versuche, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit durch zwei Komponenten bestimmt wird:
   a) Durch die Wahrscheinlichkeit für den Entwicklungsansatz an den Körnern.
   b) Durch die Zeit der Reduktion pro Korn.

   Bei konstanten Entwicklungsbedingungen ist die zweite Komponente nahezu unabhängig von der Belichtung. Bei variierten Entwicklungsbedingungen sind beide Komponenten abhängig von der Belichtung.
6. Die Aufhebung der Solarisation durch NO_2-Ionen erfolgt (bei der vorliegenden Emulsion) allein durch Erhöhung der ersten Komponente. Die mittlere Durchreduktionsdauer pro Korn bleibt gegenüber den unbehandelten Körnern unverändert.
7. Es wird ein Ausblick gegeben (auf Grund vorläufiger Versuche) für die Anwendung der Methode:
   a) Auf die Untersuchung der Verteilung des primär ausgeschiedenen Silbers in den Körnern durch Betrachtung der Silberpunkte der direkten Schwärzung.
   b) Auf die Untersuchung des Aufbaues der Schwärzungskurve bei physikalischer Entwicklung.

Berlin-Charlottenburg, im März 1935.

(Eingegangen 28. März 1935.)

Das osmotische Verhalten gelöster Stoffe als eine Funktion spezifischer Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

Von Karl Fredenhagen.

Einleitung.

Alle osmotischen Messungen, also die direkte Bestimmung der osmotischen Drucke in der Pfefferschen Zelle, die direkten Messungen der Dampfdruckerniedrigungen sowie deren indirekte Bestimmungen durch Messung von Gefrierpunktserniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen ergeben — wie van't Hoff gezeigt hat — nichts anderes als die durch den gelösten Stoff bewirkten Dampfdruckerniedrigungen des Lösungsmittels[1]).

Um aus diesen Dampfdruckerniedrigungen Schlüsse auf das Verhalten des gelösten Stoffes ziehen zu können, muß man — sofern man sich nicht auf die rein empirische Feststellung des Vorhandenseins von Gesetzmäßigkeiten zwischen den auftretenden Dampfdruckerniedrigungen und den Konzentrationen des gelösten Stoffes beschränken will — Vorstellungen entwickeln, in welcher Weise der gelöste Stoff den Dampfdruck des Lösungsmittels zu verändern vermag. In vorhergehenden Arbeiten[2]) ist dargelegt worden, daß Dampfdruckerniedrigungen nicht die Folge der bloßen Gegenwart eines gelösten Stoffes sind, sondern daß sie nur dann auftreten, wenn zwischen Lösungsmittel und Gelöstem Wechselwirkungen irgendwelcher Art vorhanden sind, und daß die Größen der auftretenden Dampfdruckerniedrigungen durch die Art und die Größe dieser Wechselwirkungen bestimmt sind.

Wenn wir uns fragen, ob wir auf Grund unserer heutigen Kenntnisse voraussagen können, was für Wechselwirkungen in einem gegebenen Fall zwischen Lösungsmittel und Gelöstem erfolgen werden, so müssen wir feststellen, daß dies zur Zeit nicht möglich ist und daß diese Frage bisher kaum Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen ist. Wir müssen daher in anderer Weise vorgehen. Wir können z. B. auf Grund unserer allgemeinen Kenntnisse chemisch-physikalischer Vorgänge angeben, was für Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem überhaupt denkbar sind und in welcher Weise die einzelnen Arten der möglichen Wechselwirkungen den Dampfdruck der Lösungsmittel zu verändern vermögen. Andrerseits aber können wir aus der Erfahrung entnehmen, was für Dampfdruckerniedrigungen in einem gegebenen Fall eintreten, und uns dann rückwärts fragen, durch welche Art der möglichen Wechselwirkungen diese in einfachster Weise erklärt werden können, wobei in jedem einzelnen Fall zu prüfen ist, ob die sich hieraus weiter ergebenden Folgerungen in Übereinstimmung mit der Erfahrung sind.

Die zwischen Lösungsmittel und Gelöstem möglichen Wechselwirkungen.

Wenn wir in der Literatur nachsehen, was für Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem bisher in Betracht gezogen wurden, so umfassen diese in der Tat alle Arten von Wechselwirkungen, welche auf Grund unserer heutigen Kenntnisse als möglich erscheinen[1]). Trotzdem aber ist die Sachlage verhältnismäßig einfach, denn alle diese Wechselwirkungen lassen sich in folgende zwei Gruppen einordnen:

1. Wechselwirkungen nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, welche zur Bildung mehr oder weniger stabiler aber definierter Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem führen. Diese Verbindungen wollen wir im folgenden mit einem möglichst allgemeinen Ausdruck, der erst auf Grund weiterer Untersuchungen näher definiert werden mag, als Lösungskomplexe bezeichnen.
2. Wechselwirkungen, welche nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgen, sondern von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgehend eine mehr oder weniger große Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels erfassen und diese in irgendeiner Weise anziehen.

1) In diesem Sinne führt z. B. W. Nernst aus, daß man den von den gelösten Teilchen in einer Lösung ausgeübten Druck, d. h. also ihren thermischen Druck, auf keine Weise messen könne, da alle osmotischen Methoden nur die — allein von der Dampfdruckerniedrigung abhängige — Arbeit ergeben, deren es zur Entfernung der Volumeinheit des reinen Lösungsmittels aus der Lösung bedarf. Nernst fügt hinzu, daß der nicht direkt bestimmbare thermische Druck der gelösten Teilchen größer sein müsse als der in der Pfefferschen Zelle gemessene osmotische Druck, weil den gelösten Teilchen nicht das ganze von der Lösung eingenommene Volumen zur Verfügung stünde, sondern weil man von diesem Volumen den von den Molekülen des Lösungsmittels eingenommenen Raum in Abzug bringen müsse (W. Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., S. 263). Siehe auch die in diesem Zusammenhange bemerkenswerten Ausführungen in dem „Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie" von F. W. Küster und A. Thiel, Heidelberg 1923, S. 454.

2) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **87**, 62, 1933 und **88**, 806, 1934; Physik. Zeitschr. **36**, 194, 1935.

1) Siehe z. B. R. Kremann, Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 5, S. 167, sowie die verschiedenen einschlägigen Abschnitte in dem Lehrbuch der physikalischen Chemie von Karl Jellinek.

Man könnte die Kräfte der ersten Art chemische, die der zweiten Art physikalische, attraktive oder van der Waalsche Kräfte nennen. Solange man indessen keine befriedigenden Erklärungen über das Zustandekommen dieser Kräfte zu geben vermag, führen derartige Bezeichnungen leicht zu Mißverständnissen, und es genügt für unsere Zwecke vollständig, wenn wir uns an die unter 1 und 2 gegebenen Definitionen halten und nur von Kräften sprechen, welche nach einfachen stöchiometrischen oder in unbestimmteren größeren Verhältnissen erfolgen[1]).

Auf diese beiden Arten von Kräften müssen sich die Lösungskräfte zurückführen lassen, deren Vorhandensein die Ursache dafür ist, daß sich aus einem getrennten Zweistoffsystem eine homogene Lösung bildet.

Die zu erklärenden, empirisch gefundenen osmotischen Gesetzmäßigkeiten sind die folgenden:

1. Die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes.
2. Die Unabhängigkeit der molekularen Dampfdruckerniedrigungen von der Größe der Lösungskräfte, sobald diese eine gewisse Größe überschritten haben.
3. Die Gültigkeit der van't Höffschen Beziehung:

$$\Delta T = \frac{n}{N} \cdot \frac{RT^2}{\lambda}.$$

Über die Bedeutung der Gesetzmäßigkeiten 1 und 3 sei noch folgendes gesagt: Das Raoultsche Gesetz liefert die Beziehung

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N},$$

die wir auch in der Form schreiben können:

$$p : N = (p - \Delta p) : (N - n).$$

In Worten bedeutet diese Gleichung: Der Dampfdruck eines reinen Lösungsmittels verhält sich zu der in der Volumeinheit des Lösungsmittels vorhandenen Anzahl von Lösungsmittelmolekülen wie der Dampfdruck einer Lösung zu der um die Anzahl der gelösten Moleküle verminderten Zahl der Lösungsmittelmoleküle.

Was die dritte Gesetzmäßigkeit anbetrifft, so liefert die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p} \cdot \frac{RT^2}{\lambda}.$$

In Verbindung mit dem Raoultschen Gesetz folgt hieraus die van't Hoffsche Beziehung

$$\Delta T = \frac{n}{N} \cdot \frac{RT^2}{\lambda}.$$

1) Siehe hierzu G. Briegleb, Über den polaren Aufbau der Moleküle und die Natur der Nebenvalenzkräfte, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **23**, 105, 1933.

Man sieht, daß die van't Hoffsche Beziehung nur erfüllt sein kann, wenn einerseits das Raoultsche Gesetz erfüllt ist und wenn andererseits die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels durch den Lösungsvorgang keine Änderung erfährt[1]).

Die kinetische Betrachtungsweise führt zu demselben Ergebnis. Den Dampfdruck eines Lösungsmittels kann man durch die Formel darstellen

$$p = NkTe^{-\frac{\lambda}{RT}}.$$

Hierin bedeuten N die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels in der Volumeinheit, k die Boltzmannsche Konstante und λ die Verdampfungswärme[2]). Die Veränderung, welche der Dampfdruck des Lösungsmittels erfährt, wenn man eine andere Substanz in ihm auflöst, muß also zum Ausdruck kommen in Veränderungen der Zahl der Lösungsmittelmoleküle in der Volumeinheit und in Veränderungen der Verdampfungswärme.

Der Einfluß der zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfindenden Wechselwirkungen auf den Dampfdruck und die Verdampfungswärme des Lösungsmittels.

Wir haben nunmehr zu untersuchen, in welcher Weise die verschiedenen Arten von Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem das Lösungsmittel beeinflussen, und

1) Eine völlige Unabhängigkeit wird allerdings kaum vorhanden sein können, da der Lösungsvorgang wohl in fast allen Fällen mit Veränderungen der Binnenkräfte und des Volumens des Lösungsmittels verbunden ist. Die hierdurch bedingten Veränderungen der Verdampfungswärme werden um so geringer sein, je größer die Binnenkräfte und je kleiner das Molvolumen des Lösungsmittels sind. Bei kleinen Binnenkräften und großen Molvolumina werden diese Einflüsse jedoch einen erheblichen Einfluß haben. Eine Durchsicht der vorliegenden Messungen zeigt, daß durch den Lösungsvorgang sowohl Volumverkleinerungen und damit Vergrößerungen der Binnenkräfte, wie Volumvergrößerungen und damit Verkleinerungen der Binnenkräfte hervorgerufen werden. Effekte der ersteren Art bewirken zu den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Einflüssen eine zusätzliche Erniedrigung des Dampfdruckes des Lösungsmittels, die der zweiten Art jedoch eine zusätzliche Erhöhung. Diese Wirkungen hat man bisher in der Regel zu Unrecht als die Folge einer veränderten Dissoziation oder Assoziation des gelösten Stoffes gedeutet.

Bezüglich der naheliegenden Frage, ob diese Einflüsse nicht mit abnehmender Konzentration vernachlässigt werden können, sei bemerkt, daß dies dann nicht der Fall ist, wenn diese sekundären Einflüsse ebenso wie die in dieser Arbeit besprochenen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem der Konzentration direkt proportional sind. Die weitere Erörterung dieser Fragen sei einer folgenden Arbeit vorbehalten.

2) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie. 4. Aufl. S. 351.

ob die Ergebnisse, zu denen wir hierbei gelangen, den drei durch die Erfahrung als notwendig erkannten Forderungen genügen.

Wir betrachten zunächst den Fall, daß die Wechselwirkungen nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, und zwar entsprechend dem sog. normalen Fall im Verhältnis 1 : 1 erfolgen. Wenn wir von dem Grenzfall sehr geringer Lösungskräfte als dem Grenzgebiet zwischen Gemisch und Lösung absehen, so wird jedes Molekül des Gelösten ein Molekül des Lösungsmittels binden. Eine weitere Zunahme der Größe der Lösungskräfte wird also das Ergebnis hinsichtlich der Zahl der gebundenen Lösungsmittelmoleküle nicht mehr verändern, sondern nur die Festigkeit beeinflussen, mit der diese gebunden sind. Da wir aber annehmen können, daß auch schon eine sehr lockere Bindung die gebundenen Lösungsmittelmoleküle so beeinflußt, daß sie zu dem Dampfdruck des Lösungsmittels keinen merklichen Beitrag liefern, so wird sich eine durch Lösungskräfte dieser Art gebildete Lösung in der Tat verhalten, als wenn die Zahl der freien Lösungsmittelmoleküle von N auf $N - n$ vermindert wäre.

Für den Fall, daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nicht in dem einfachen Verhältnis 1 : 1, sondern in anderen Proportionen erfolgen, wird das erhaltene Ergebnis nur insofern geändert, als durch die n Moleküle des gelösten Stoffes nicht n, sondern $a \cdot n$ Lösungsmittelmoleküle gebunden und die Zahl der freien Lösungsmittelmoleküle dadurch von N auf $N - a \cdot n$ verringert wird, wobei a einen Faktor darstellt, der durch die stöchiometrischen Bindungsverhältnisse gegeben ist.

Wir haben nun noch zu untersuchen, ob und wie die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels durch Lösungskräfte dieser Art verändert wird. Wenn wir voraussetzen, daß von den durch die Lösungskräfte gebildeten Lösungskomplexen keine besonderen Kräfte auf die übriggebliebenen freien Lösungsmittelmoleküle ausgeübt werden, gelangen wir zu dem Ergebnis, daß die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels in einer derartigen Lösung — abgesehen von dem Einfluß eintretender Volumenänderungen — dieselbe sein wird wie in dem reinen Lösungsmittel. Wir sehen somit, daß Wechselwirkungen nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen den aufgestellten drei Bedingungen genügen.

Wir haben nunmehr zu prüfen, ob auch Lösungskräfte, welche eine mehr oder weniger große Anzahl von Lösungsmittelmolekülen erfassen, den gestellten Forderungen gerecht zu werden vermögen. Bei derartigen Lösungskräften werden durch n Moleküle des Gelösten X n Moleküle des Lösungsmittels beeinflußt, wobei X eine nicht näher bestimmte, aber verhältnismäßig große Zahl ist. Bei derartigen Lösungskräften müßten wir zunächst erwarten, daß mit ihrer zunehmenden Größe eine steigende Anzahl von Lösungsmittelmolekülen erfaßt und die beeinflußten zugleich um so stärker angezogen oder gebunden würden. Hieraus aber würde folgen, daß mit zunehmenden Lösungskräften zugleich zunehmende Dampfdruckerniedrigungen resultieren müßten. Jedenfalls würde es einer Reihe von wenig wahrscheinlichen Zusatzannahmen bedürfen, um zu erklären, daß sich eine Lösung, obwohl durch die n Moleküle des Gelösten X n Moleküle des Lösungsmittels beeinflußt werden, doch so verhält, als ob nur n bzw. im anormalen Fall $a\,n$ Lösungsmittelmoleküle gebunden wären, und zwar unabhängig von der Größe der Lösungskräfte[1]).

Die Beeinflussung einer größeren Anzahl von Lösungsmittelmolekülen müßte ferner eine merkliche und mit zunehmenden Kräften steigende Veränderung der Verdampfungswärme des Lösungsmittels zur Folge haben, die in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Endlich dürften die osmotischen Gesetze wohl kaum bis zu derartig hohen Konzentrationen noch mit den experimentell gefundenen weitgehenden Annäherungen gültig sein, wenn die Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel sich wirklich auf $X\,n$ statt auf n Lösungsmittel erstrecken würden. Man müßte schon bei um so geringeren Konzentrationen Abweichungen erwarten, je größer X ist. Diese Darlegungen schließen keineswegs aus, daß um die gelösten Moleküle bzw. um die gebildeten Lösungskomplexe herum noch Anlagerungen, Anordnungen oder Schwarmbildungen von Lösungsmittelmolekülen erfolgen. Sie besagen jedoch, daß derartige, sich auf größere Entfernungen erstreckende Beeinflussungen der Lösungsmittelmoleküle keine größeren Energiebeträge verbrauchen können, so daß die beeinflußten Lösungsmittelmoleküle keine merkliche Veränderung ihrer kinetischen Energie erfahren, und hierdurch somit auch keine merkliche Veränderung des Dampfdruckes des Lösungsmittels bewirkt wird. Bei sehr genauen Messungen wird man freilich auch derartige Beeinflussungen mit in Rechnung ziehen müssen. Abschließend aber kann man wohl den Schluß ziehen, daß es kaum möglich sein dürfte, die bekannten osmotischen Gesetzmäßigkeiten anders als durch Wechselwirkungen nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen zu erklären.

1) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **88**, 806, 1934.

Allgemeine Gesichtspunkte über die Bildung von Anlagerungsverbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

Die einzige Möglichkeit zur Erklärung der Dampfdruckerniedrigungen verdünnter Lösungen ist somit durch die Annahme von Wechselwirkungen in stöchiometrischen Verhältnissen gegeben. Wir wollen nunmehr untersuchen, ob sich auf Grund dieser Annahme voraussagen läßt, ob ein gegebener Stoff in einem gegebenen Lösungsmittel normale oder anormale Dampfdruckerniedrigungen bewirkt, oder mit anderen Worten, ob die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem im Verhältnis 1 : 1 oder in anderen ganzzahligen Verhältnissen erfolgen. Wir wollen hierbei zunächst von den chemischen Erfahrungen über die Bildung von Anlagerungsverbindungen ausgehen und die Ergebnisse, zu denen wir gelangen, später von den Gesichtspunkten der modernen Theorien der Molekülkräfte interpretieren. Die Entstehung solcher Verbindungen wird durch das Vorhandensein besonderer aktiver polarer Gruppen oder Anlagerungszentren begünstigt, welchen man sog. Nebenvalenzen oder Restaffinitäten zuschreibt[1]). Verbindungen wie z. B. HF, H_2O, ROH und R_2O haben in diesem Sinne nur ein Anlagerungszentrum und sollten deshalb auch nicht mehr als nur ein einziges Molekül einer andern Verbindung anlagern können. Dies aber würde bedeuten, daß in allen Lösungsmitteln dieser Art keine anormal hohen osmotischen Molekulargewichte auftreten dürfen. Lösungsmittel anderer Art mit zwei oder mehreren Anlagerungszentren sollten dagegen imstande sein, mehr wie ein einzelnes Molekül des gelösten Stoffes anzulagern, so daß in ihnen anormal niedrige Dampfdruckerniedrigungen auftreten sollten, oder — vom Standpunkte des gelösten Stoffes aus gesehen — anormal hohe oder assoziierte osmotische Molekulargewichte. Zu Lösungsmitteln dieser Art würden gehören Dioxan, Schwefelkohlenstoff, Stickstoffdioxyd, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Zyklohexan Inden, Naphthalin usw. Es wird unsere Aufgabe sein, zu prüfen, ob das vorhandene, außerordentlich große Beobachtungsmaterial die vorgetragene Erklärung des Zustandekommens der Dampfdruckerniedrigung verdünnter Lösungen bestätigt, oder ob sich hier Widersprüche ergeben. Bevor wir hierzu übergehen, müssen wir das Vorgetragene noch in einigen Punkten ergänzen.

1) Siehe hierzu P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, und W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1934.

Bei der Bildung der entstehenden Lösungskomplexe spielen die Anlagerungszentren von Lösungsmittel und Gelöstem eine ganz verschiedene Rolle. Wir haben die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem bisher vom Standpunkt des Lösungsmittels aus betrachtet, d. h. wir haben erörtert, was für Dampfdruckerniedrigungen eintreten müssen, wenn ein Lösungsmittelmolekül je nach der Zahl seiner Anlagerungszentren ein oder mehrere Moleküle des gelösten Stoffes anlagert. Demgegenüber sollte aber auch der Fall möglich sein, daß Moleküle gelöster Stoffe, welche mehrere Anlagerungszentren besitzen, mehrere Lösungsmittelmoleküle anlagern und daher anormal große Dampfdruckerniedrigungen entsprechend anormal kleinen osmotischen Molekulargewichten bewirken. Auf Grund der bisher üblichen Vorstellungen von den Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem würde man geneigt sein anzunehmen, daß dieser Fall besonders häufig eintreten sollte, da einem Molekül des gelösten Stoffes Lösungsmittelmoleküle in großer Anzahl zur Verfügung stehen. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß dieser Fall — abgesehen von dem besonders gearteten der elektrolytischen Dissoziation — überhaupt nicht eintritt. Unter den äußerst zahlreichen osmotischen Messungen an nicht elektrolytisch dissoziierten Stoffen findet sich auch nicht ein einziger Beleg dafür, daß man dem gelösten Stoff ein zu niedriges Molekulargewicht zuschreiben müßte.

Als Beispiel für die hier vorliegenden besonderen Verhältnisse betrachten wir das Zweistoffsystem Äthylalkohol—Zyklohexan, das aus einem Stoff mit nur einer Anlagerungsaffinität, dem Äthylalkohol, und einem zweiten mit mehreren Anlagerungsaffinitäten, dem Zyklohexan, besteht. Wenn wir Zyklohexan in Äthylalkohol lösen, so erhalten wir normale Dampfdruckerniedrigungen, entsprechend einem normalen osmotischen Molekulargewichte des in Äthylalkohol gelösten Zyklohexans. Lösen wir aber Äthylalkohol in Zyklohexan, so erhalten wir zu geringe Dampfdruckerniedrigungen, also ein assoziiertes Molekulargewicht des in Zyklohexan gelösten Äthylalkohols. Wenn wir daran festhalten, daß die entstehenden Dampfdruckerniedrigungen ein Maß der zwischen Lösungsmittel und Gelöstem eintretenden Wechselwirkungen sind, so ist dies Ergebnis nicht anders zu deuten, als daß der entstehende Lösungskomplex, wenn Äthylalkohol das Lösungsmittel ist, die Zusammensetzung von 1 Äthylalkohol zu 1 Zyklohexan hat, während sich in Zyklohexan als Lösungsmittel Lösungskomplexe der Zusammensetzung 1 Zyklohexan mit x Äthylalkohol bilden, wo $x > 1$. Zu dem gleichen Ergebnis gelangen wir in allen analogen Fällen:

„Für die entstehenden Dampfdruckerniedrigungen und somit für die Zusammensetzung der entstehenden Lösungskomplexe sind allein die Anlagerungsaffinitäten des als Lösungsmittel dienenden Stoffes maßgebend."

Eine befriedigende Erklärung dieses eigenartigen Ergebnisses können wir zur Zeit nicht geben, weil man bisher kaum versucht hat, nähere Vorstellungen über das Wesen des Lösungszustandes zu entwickeln. Denn mit der Annahme, daß zwischen Lösungsmittel und Gelöstem Kräfte bestehen, welche zur Bildung von Lösungskomplexen führen, ist noch keineswegs eine Erklärung dafür gegeben, daß diese Lösungskomplexe in Lösung bleiben, sondern sie könnten sich ebenso als besondere Phase abscheiden und ausfallen. Wir sind also zu dem Schluß gezwungen, daß zwischen den gebildeten Lösungskomplexen und den freien Lösungsmittelmolekülen noch Kräfte vorhanden sein müssen, welche das „in-Lösung-bleiben" der Lösungskomplexe bewirken und die Lösungskomplexe zwischen Lösungsmittelmolekülen in der Schwebe halten. Eine Untersuchung der Lösungskräfte selbst, d. h. also, um bei dem gegebenen Beispiel zu bleiben, der Kräfte, welche einerseits das Zyklohexan in den reinen Äthylalkohol und andrerseits den Äthylalkohol in das reine Zyklohexan hineinziehen, würde wahrscheinlich wesentliche Klärung bringen. Wie überhaupt immer wieder betont werden muß, daß eine abschließende Theorie auch der verdünnten Lösungen ohne ein eingehendes Studium der Lösungskräfte und eine Klärung ihrer spezifischen Bedingtheiten eine Unmöglichkeit ist. Bei konzentrierteren Lösungen wird man noch mit Wechselwirkungen der gelösten Teilchen wie der gebildeten Lösungskomplexe untereinander und mit den Molekülen des Lösungsmittels selbst sowie damit zu rechnen haben, daß die zwischen diesen letzteren wirkenden Kräfte mit zunehmender Konzentration wachsende Veränderungen erleiden.

Der Sonderfall der elektrolytischen Dissoziation.

Eine elektrolytische Dissoziation tritt nur ein, wenn sowohl der als Lösungsmittel dienende Stoff wie auch der gelöste ausgesprochen polaren Charakter haben. Der polare Charakter des als Lösungsmittel dienenden Stoffes bringt es mit sich, daß dieses eine mehr oder weniger große Dielektrizitätskonstante (DK.) besitzt. Infolgedessen hat man lange Zeit geglaubt, den Eintritt der elektrolytischen Dissoziation auf eine dielektrische Wirkung des Lösungsmittels auf die Dipole des gelösten Stoffes zurückführen zu können. Da aber die DK. keine Kontinuumseigenschaft ist, sprechen sowohl theoretische Gründe gegen eine derartige dielektrische Wirkung noch gibt die Erfahrung über das Verhalten der verschiedensten Lösungsmittel mit zum Teil sehr großen DK. einen Anhalt für das Vorhandensein einer derartigen Wirkung.

Ich habe a. a. O. gezeigt, daß in einem gegebenen polaren Lösungsmittel, das wir mit (KA) bezeichnen wollen, nur solche polare Verbindungen (BS) elektrolytisch dissoziiert sein können, deren binäre Komponenten in bezug auf das gegebene Lösungsmittel der folgenden Bedingung genügen: Der kathodische Bestandteil der gelösten Verbindung (BS), also B, muß zu dem anodischen Bestandteil des Lösungsmittels (KA), also zu A, eine größere chemische Verwandtschaft als zu seinem kathodischen, nämlich zu K besitzen, und in demselben Sinne muß der anodische Bestandteil von (BS), also S, eine größere chemische Verwandtschaft zu K als zu A haben. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, vermag die gegebene Verbindung (BS) in dem gegebenen Lösungsmittel (KA) $\dot{B}$- und $\bar{S}$-Ionen zu bilden. In bekannter Weise werden die $\dot{B}$-Ionen die negativen Pole der (KA)-Moleküle und die $\bar{S}$-Ionen ihre positiven Pole anziehen, jedoch nicht nur, wie das der üblichen Vorstellung entspricht, infolge der von den Ladungen herrührenden elektrostatischen Kräfte, sondern unter entscheidender Mitwirkung der spezifischen chemischen Affinitäten von B zu A bzw. von S zu K. Infolgedessen wird es auch hier zur Bildung von Lösungskomplexen nach dem Verhältnis der konstanten und multiplen Proportionen und zu einer entsprechenden Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels kommen. Infolge der von den Ladungen herrührenden elektrostatischen Kräfte können sich um diese Lösungskomplexe noch weitere Lösungsmittelmoleküle herumlagern, wobei aber die kinetische Energie dieser nur sozusagen in zweiter Sphäre angelagerten Lösungsmittelmoleküle nicht merklich verändert wird, so daß hieraus auch kein größerer Beitrag zu einer Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels resultiert. Wegen weiterer Einzelheiten muß ich auf meine früheren Arbeiten verweisen und möchte hier nur hervorheben, daß sich der ausgesprochen spezifische Charakter des elektrolytischen Lösungsvermögens der einzelnen Lösungsmittel nur in der dargelegten Weise erklären läßt, und daß sich der entscheidende Einfluß der chemischen Affinitäten überdies in einwandfreier Weise thermodynamisch beweisen läßt[1]).

1) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. phys. Chem. **152**, 321, 1931, **164**, 176, 1933 und Zeitschr. f. Elektrochemie **37**, 257, 1931.

Die näheren Bedingungen für das Auftreten osmotisch einfacher oder assoziierter Moleküle.

Einleitend sei noch einmal hervorgehoben, daß alle osmotischen Messungen nichts weiteres ergeben als die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, welche von einer gegebenen Anzahl von Molekülen des gelösten Stoffes gebunden werden. Das Auftreten osmotisch assoziierter Moleküle würde hiernach bedeuten, daß an ein Lösungsmittelmolekül mehr als ein Molekül des gelösten Stoffes gebunden ist. Dies ist nun in zweifach verschiedener Weise möglich, die wir des näheren durchsprechen wollen. Der Einfachheit halber beschränken wir uns hierbei zunächst auf den Fall, daß bei der Assoziation nur Doppelmoleküle gebildet werden.

a) Der gelöste Stoff vermag an und für sich Doppelmoleküle zu bilden, und die Moleküle des Lösungsmittels lagern diese in Eigenassoziation gebildeten Doppelmoleküle an. Derartige Fälle, welche wir als Eigenassoziationen bezeichnen wollen, sollten also auch in Lösungsmitteln mit nur einem Anlagerungszentrum möglich sein.

b) Der gelöste Stoff bildet nur Einfachmoleküle, aber die Moleküle des Lösungsmittels besitzen mehrere Anlagerungszentren und vermögen deshalb mehrere Moleküle des gelösten Stoffes anzulagern. Derartige Assoziationen, die wir, da sie nur unter Mitwirkung des Lösungsmittels zustandekommen, als Lösungsassoziationen bezeichnen wollen, dürften also nur in Lösungsmitteln mit mehreren Anlagerungszentren auftreten.

Da wir jedoch von einem jeden Stoff annehmen müssen, daß er grundsätzlich auch Doppelmoleküle zu bilden vermag, und daß eine Verschiedenheit nur hinsichtlich des Betrages besteht, in dem sich die Doppelmoleküle bilden, so lassen sich diese beiden Fälle nicht ohne weiteres voneinander trennen. Wir müssen die Betrachtungen deshalb noch nach der quantitativen Seite hin ergänzen.

Ein Stoff B bilde in der Gasphase Doppelmoleküle nach der Gleichung

$$2\,B = B_2. \qquad (1)$$

Dem Gleichgewicht dieser Reaktion entspricht bei Gültigkeit der Gasgesetze die Gleichung

$$c(B)^2 = k\,c(B_2). \qquad (2)$$

Wenn wir die Gasphase mit einem Lösungsmittel in Berührung bringen, so werden sich in diesem grundsätzlich sowohl die Einfach- wie die Doppelmoleküle lösen. Wenn wir die Konzentrationen in der Lösung mit c' und die Gleichgewichtskonstante mit k' bezeichnen, so entspricht dem Gleichgewicht in der Lösung die Gleichung

$$c'(B)^2 = k'\,c'(B_2). \qquad (3)$$

Wenn wir die Gleichung (3) durch Gleichung (2) dividieren und die Verteilungszahlen der Einfach- und der Doppelmoleküle mit $L_{(B)}$ und $L_{(B_2)}$ bezeichnen, so entspricht dem Verteilungsgleichgewicht die Gleichung

$$L^2_{(B)} = \frac{k'}{k} \cdot L_{(B_2)}. \qquad (4)$$

Die Frage, ob und in welchem Betrage in einem gegebenen Lösungsmittel von einem gegebenen Stoff Einfach- und Doppelmoleküle vorhanden sind, hängt also außer von der Dissoziationskonstanten in der Gasphase von der Größe der beiden Lösungskräfte ab, welche von dem Lösungsmittel auf die Einfach- und die Doppelmoleküle ausgeübt werden[1]). Es fragt sich also, ob wir etwas über die Größe dieser Lösungskräfte aussagen können.

Die Erfahrung zeigt nun, daß in Lösungsmitteln, welche nur ein Anlagerungszentrum haben und also einen einfach polaren Charakter besitzen, ausnahmslos nur Einfachmoleküle auftreten, und zwar auch bei solchen Stoffen, welche wie Fluorwasserstoff oder Essigsäure in der Gasphase zweifellos Doppelmoleküle bilden[2]). Wir müssen hieraus den Schluß ziehen, daß von den Lösungsmitteln mit nur einem Anlagerungszentrum auf Einfachmoleküle erheblich größere Lösungskräfte ausgeübt werden als auf Doppelmoleküle. Molekulartheoretisch betrachtet, würde dies bedeuten, daß von den Dipolen der Lösungsmittel auf die Dipole der zu lösenden Stoffe größere Lösungskräfte ausgeübt werden als auf ihre Quadrupole. Ein derartiges Verhalten ist nach den neueren Theorien der Kräfte zwischen polaren Molekeln durchaus wahrscheinlich, und zwar um so mehr, je ausgeprägter sowohl der polare Charakter der Moleküle des Lösungsmittels wie der des gelösten Stoffes ist[3]).

Wir haben bisher angenommen, daß die Eigenassoziation des gelösten Stoffes in der Gasphase bei der Bildung von Doppelmolekülen bestehen bleibt, aber wir werden offensichtlich zu ganz ähnlichen Ergebnissen gelangen, wenn wir diese Beschränkung fallen lassen und damit rechnen, daß der gelöste Stoff, wie es z. B. beim Fluorwasserstoff der Fall ist, in der Gasphase auch höhere Mehrfachmoleküle bildet.

1) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **152**, 349, 1931.
2) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **162**, 449 und 454, 1932.
3) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.

Wir gelangen somit zu dem Ergebnis, daß Lösungsmittel mit einem ausgesprochen einfach polaren Charakter ganz allgemein eine sog. desassoziierende Wirkung ausüben, d. h. daß in ihnen auch alle die Stoffe, welche sowohl in der Gasphase Mehrfachmoleküle bilden, wie auch in anderen Lösungsmitteln zur Bildung von osmotischen Lösungsassoziationen neigen, nur Einfachmoleküle bilden. Die Ursache dieser desassoziierenden Wirkung liegt in der aktiven Rolle, welche das Lösungsmittel beim Lösungsvorgange spielt und welche sich im Falle der einfach polaren Lösungsmittel dahin auswirkt, daß von ihnen auf Einfachmoleküle größere Lösungskräfte ausgeübt werden als auf Mehrfachmoleküle.

In diesem Zusammenhange taucht die Frage auf, ob es nicht auch Lösungsmittel von weniger ausgesprochen polarem oder auch von unpolarem Charakter gibt, welche umgekehrt auf Mehrfachmoleküle größere Lösungskräfte als auf Einfachmoleküle ausüben. Ich weiß nicht, ob die heutige Theorie der Molekülkräfte auf diese Frage eine eindeutige Antwort zu geben gestattet. Ich möchte jedoch darlegen, daß sich alle Fälle, in denen osmotische Messungen Assoziationen der gelösten Stoffe erkennen lassen, auf einem andern Wege, nämlich dadurch erklären lassen, daß die betreffenden Lösungsmittel mehrere Anlagerungszentren oder polare Gruppen besitzen. Man sieht ohne weiteres, daß alle die Lösungsmittel eine sog. assoziierende Wirkung ausüben müssen, deren Moleküle mehrere Moleküle des gelösten Stoffes anzulagern vermögen. In diesen Fällen handelt es sich jedoch nicht um wahre Eigenassoziationen der gelösten Stoffe, sondern um Assoziationen, welche nur unter aktiver Mitwirkung des Lösungsmittels zustandekommen und welche wir vorhin mit dem Namen osmotische Lösungsassoziationen bezeichnet haben. Wir werden später den Nachweis führen, daß in allen den Lösungsmitteln, welchen wir nach ihrer chemischen Konstitution und ihrem chemischen Verhalten mehrere Anlagerungszentren zuzuschreiben haben, auch tatsächlich Lösungsassoziationen eintreten.

Für den Eintritt von Assoziationen zwischen den Molekülen von Lösungsmittel und Gelöstem werden hierbei alle die molekulartheoretischen Gesichtspunkte maßgebend sein, welche man für die Erklärung der Eigenassoziationen gelöster Stoffe herangezogen hat. Da es nicht meine Absicht ist, in dieser Arbeit näher auf diese Fragen einzugehen, sondern da ich nur darlegen möchte, daß sich von dieser Seite keine Widersprüche ergeben, so kann ich auf die einschlägige Literatur verweisen, und zwar um so mehr, als die einschlägigen Fragen eine zusammenfassende Behandlung gefunden haben in dem soeben erschienenen Buche „Dielektrische Polarisation" von O. Fuchs und K. L. Wolf[1]).

Thermodynamische und molekulartheoretische Gesichtspunkte über die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

Zunächst seien nach der thermodynamischen Seite noch einige Erläuterungen gegeben. Die Lösungskräfte haben ihr Maß in den Verteilungszahlen. Je größer die Lösungskräfte, um so mehr wird das chemische Potential des gelösten Stoffes im Vergleich zu seinem Potential in der Gasphase erniedrigt, und um so geringer wird das Bestreben zum Eintritt von Eigenassoziationen des gelösten Stoffes oder zur weiteren Anlagerung von Molekülen des gelösten Stoffes an schon gebildete Lösungskomplexe sein[2]). Um die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in verdünnten Lösungen quantitativ zu erfassen, ist es daher unbedingt nötig, die Verteilungszahlen selbst zu bestimmen, zumal man hierdurch zugleich Anhaltspunkte für die molekulartheoretische Berechnung der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von Lösungsmittel und Gelöstem gewinnt. Einige derartige Verteilungszahlen gegen verdünnte wässrige Lösungen bei 25° C seien im folgenden mitgeteilt[3]): Fluorwasserstoff: $L = 3{,}2 \cdot 10^5$; Essigsäure: $L = 1 \cdot 10^3$; Zyanwasserstoff: $L = 2{,}9 \cdot 10^2$. Die Verteilungszahl des Chlorwasserstoffes gegen seine Lösung in Wasser läßt sich leider nicht angeben, da die Konzentration des undissoziierten Chlorwasserstoffes in verdünnten wässrigen Lösungen nicht mit genügender Sicherheit bekannt ist. Gegen Lösungen in Äthylalkohol ergibt sich für Chlorwasserstoff: $L = 1{,}37 \cdot 10^4$. Gegen wässrige Lösungen wird der Wert erheblich größer sein. Man sieht, daß die vom Wasser auf die genannten Stoffe ausgeübten Lösungskräfte sehr verschiedene Größen haben, welche also auf die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Wassers und denen dieser Stoffe zurückgeführt werden müssen.

Die gesättigte Lösung eines Stoffes ist thermodynamisch dadurch definiert, daß in ihr die zwischen den Molekülen von Lösungsmittel und Gelöstem bestehenden Kräfte gerade so groß

1) O. Fuchs und K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1935.

2) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **152**, 349, 1931.

3) Nähere Einzelheiten siehe K. Fredenhagen und Mitarbeiter, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **162**, 449, 454 und 467, 1932.

sind wie die zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes unter sich. Aus dem Gang der Löslichkeiten eines gegebenen Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln kann man also auf den Gang der von ihnen auf den gegebenen Stoff ausgeübten Lösungskräfte schließen. Aus dem Gang der Löslichkeiten ähnlicher Stoffe in demselben Lösungsmittel wird man ferner Schlüsse ziehen können auf die Kräfte zwischen den Molekülen der gelösten Stoffe. Für diese Verhältnisse sei ein Beispiel gegeben: Bei Zimmertemperatur ist Wasser in Benzol schwer löslich, Methylalkohol und Äthylalkohol leicht löslich; in Zyklohexan sind Wasser und Methylalkohol schwer löslich und erst Äthylalkohol leicht löslich. Hieraus folgt, daß Benzol auf Methylalkohol größere Lösungskräfte ausübt als Zyklohexan, und daß die Kräfte zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes in der Reihenfolge von Wasser bis zum Äthylalkohol abnehmen. Aus derartigen Überlegungen kann man in einer Reihe von Fällen wertvolle Schlüsse ziehen.

Es ist nicht anzunehmen, daß sich die in einer Lösung gebildeten primären Lösungskomplexe indifferent verhalten, sondern man muß damit rechnen, daß noch weitere Anlagerungen möglich sind. Der Gang der osmotischen Assoziationsfaktoren mit zunehmender Konzentration, für den wir im folgenden eine Reihe von Beispielen geben werden, ist nur durch derartige weitere Anlagerungen zu erklären. In welchem Betrag die weiteren Anlagerungen stattfinden, wird wesentlich davon abhängen was für Anlagerungskräfte von den primär gebildeten Lösungskomplexen ausgeübt werden, denn es sind offenbar sowohl Fälle denkbar, in denen diese Komplexe stark anlagerungsfähig sind, als solche, in denen Anlagerungen nur in sehr beschränktem Maße möglich sind. Der verschiedene Anstieg der Assoziationskurven von Alkoholen und organischen Säuren ist nur in dieser Weise zu erklären. Dielektrische Untersuchungen werden auch hierüber näheren Aufschluß geben können. Ich habe schon seit mehreren Jahren die Absicht, den einzigen Fall, in dem in der Gasphase Mehrfachassoziationen stattfinden und in dem die Assoziationsfaktoren in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt sind[1]), auch dielektrisch näher zu untersuchen. Ich hoffe, daß es mir möglich sein wird, diese Untersuchungen, welche ich aus Mangel an Mitteln immer wieder hinausschieben mußte, nunmehr zu Ende zu führen.

Bei dem Zustandekommen der osmotischen Mehrfachassoziationen durch Anlagerung an mehrere Anlagerungszentren desselben Lösungsmittelmoleküls sind überdies noch zwei verschiedene Fälle denkbar, welche sich in ihrer Auswirkung durch verschieden starkes Ansteigen des Assoziationsfaktors mit der Konzentration bemerkbar machen müßten. Es sind einerseits Fälle denkbar, in denen die verschiedenen Anlagerungszentren voneinander unabhängig sind, andrerseits aber auch solche, in denen durch die Betätigung eines ersten Anlagerungszentrums weitere aktiviert werden. Beim Benzol und Zyklohexan z. B. wären solche Fälle denkbar, wobei die verschiedenen angelagerten Stoffe, wie z. B. Alkohole, Phenole, organische Säuren usw., in ganz verschiedener Weise wirken könnten. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß der bei diesen Stoffen beobachtete verschieden starke Anstieg des Assoziationsfaktors mit der Konzentration auch in der schon vorher dargelegten Weise erklärt werden kann, und daß bisher ein sicherer Nachweis für das Vorhandensein eines derartigen Effektes noch fehlt.

Osmotische Mischassoziationen.

H. C. Jones machte 1894[1]) den Versuch, daß er zu einer verdünnten Lösung von n Molen Wasser in Essigsäure, deren Gefrierpunkt er bestimmt hatte, Schwefelsäure hinzusetzte. Er fand, daß bei steigendem Zusatz von Schwefelsäure so lange keine Änderung des Gefrierpunktes der Lösung von Wasser in Essigsäure eintrat, bis die zugesetzte Schwefelsäuremenge ebenfalls n Mole betrug. Bei Zusatz von noch mehr Schwefelsäure wurde der Gefrierpunkt der Lösung in normaler Weise weiter erniedrigt. Wurde zu der Lösung von Wasser in Essigsäure statt der Schwefelsäure Äthylalkohol hinzugefügt, so trat von Anfang an eine weitere Gefrierpunktserniedrigung ein, und zwar in demselben dem Raoultschen Gesetz entsprechenden Betrage, als wenn die Lösung statt der n Mole Wasser n Mole Äthylalkohol enthalten hätte. Wasser und Äthylalkohol erniedrigen also den Gefrierpunkt der Essigsäure auch in ihren Gemischen um solche Beträge, als wenn sie einzeln zugegen wären. Die durch sie hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen addieren sich. Bei Wasser und Schwefelsäure ist dies nicht der Fall, sondern eine Lösung von n Molen $H_2O + n$ Molen H_2SO_4 in Essigsäure ruft nur eine Gefrierpunktserniedrigung hervor, als wenn nur n Mole H_2O oder n Mole H_2SO_4 gelöst wären. H. C. Jones hat hieraus den Schluß gezogen, daß sich in einer Lösung von H_2O und H_2SO_4 in Essigsäure Verbindungen von Wasser und Schwefelsäure in äquimolaren Verhältnissen bilden.

1) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **210**, 210, 1933 und **218**, 161, 1934.

1) H. C. Jones, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **13**, 419, 1894.

Wir fanden, daß bei Lösungen von Wasser und Chlorwasserstoff in Essigsäure die gleiche Erscheinung eintritt, und wir konnten zugleich nachweisen, daß Chlorwasserstoff in wirklich wasserfreier Essigsäure normale Gefrierpunktserniedrigungen hervorruft und sich in ihr als monomolekular verhält. Die Ansicht, daß Chlorwasserstoff in Essigsäure Doppelmoleküle bildet, ist auf ungenaue Versuche in wasserhaltiger Essigsäure zurückzuführen[1]). Fügt man zu wasserhaltiger Essigsäure Chlorwasserstoff hinzu, so tritt in analoger Weise wie bei der Schwefelsäure eine Gefrierpunktserniedrigung erst dann ein, wenn die zugesetzte molare Menge größer ist als die vorhandene molare Menge Wasser.

Analoge Erscheinungen sind in besonders eingehender und sorgfältiger Weise von J. Meisenheimer und O. Dorner untersucht worden[2]). Diese Forscher untersuchten derartige Mischassoziationen in den Lösungsmitteln Nitrobenzol und Dioxan. Sie fanden, daß Chlorwasserstoff in diesen Lösungsmitteln mit Wasser, verschiedenen Alkoholen, Diäthyläther, Azeton und Benzophenon Mischassoziationen bildet. In Nitrobenzol haben sie auch einige Versuche mit Bromwasserstoff ausgeführt und festgestellt, daß sich Bromwasserstoff in diesem Lösungsmittel mit Äthylalkohol stärker assoziiert als Chlorwasserstoff. Sie schließen ihre Untersuchungen mit der Feststellung, „daß die Neigung zur Bildung von Mischassoziaten nicht auf einzelne Körperklassen beschränkt ist, sondern offenbar eine sehr weit verbreitete Erscheinung darstellt".

Wir fanden in Benzol Mischassoziationen zwischen organischen Säuren und Wasser. Führt man kryoskopische Messungen mit organischen Säuren in Benzol aus, welches nicht über metallischem Natrium auf das sorgfältigste getrocknet ist, so treten wesentliche Änderungen des Gefrierpunktes erst dann ein, wenn die zugesetzte molare Menge der organischen Säuren größer ist als die des in dem Benzol vorhandenen Wassers. Um dieses Verhalten zu veranschaulichen, sind in Fig. 1 einige Messungsreihen mit Zimtsäure in Benzol wiedergegeben, und zwar Messungsreihe I in Benzol, welches mit Wasser geschüttelt war, II in gewöhnlichem nicht besonders getrocknetem Benzol mit dem Schmelzpunkt 5,48° und III in Benzol, welches über metallischem Natrium destilliert war. Je geringer die eintretenden Gefrierpunktsänderungen sind, um so größer sind die hieraus errechneten scheinbaren Assoziationsfaktoren. Die erhaltenen Ergebnisse sind wohl nicht anders zu deuten, als daß sich zwischen dem in Benzol gelösten Wasser und der zugegebenen Zimtsäure Mischassoziationen bilden.

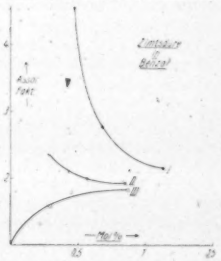

Abb. 1. Mischassoziationen von Zimtsäure und Wasser in Benzol. Messungsreihe I in feuchtem, II in nicht getrocknetem, und III in über Natrium destilliertem Benzol.

Anmerkung: Sofern in den Abbildungen Messungen anderer Autoren wiedergegeben sind, ist dies besonders erwähnt. Die „eignen" Messungen wurden von den Herren Föske, Klatt und Schenk ausgeführt, die Figuren von Herrn Granzow gezeichnet.

Diese unerwartete Fehlerquelle ist bei früheren Messungen nicht beachtet worden. Man hielt deshalb die in nicht scharf getrocknetem Benzol im Bereich der verdünnten Lösungen gefundenen zu geringen Gefrierpunktserniedrigungen für reell und schloß hieraus, daß die organischen Säuren in Benzol auch schon in sehr verdünnten Lösungen merklich assoziiert seien. Die in scharf getrocknetem Benzol durchgeführten Messungen ergeben jedoch, daß die Assoziationskurven der organischen Säuren mit abnehmender Konzentration mehr oder weniger steil abnehmen, so daß man annehmen kann, daß sie bei der

1) Janninovich-Tessarin, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 251, 1896. Dieser Forscher war für Lösungen von Chlorwasserstoff in Essigsäure und Ameisensäure zu dem Ergebnis des Vorhandenseins von $(HCl)_2$-Molekülen gelangt. Wir haben zwar die Versuche in Ameisensäure nicht wiederholt, glauben aber sicher annehmen zu dürfen, daß es sich um die gleichen Effekte wie in Essigsäure handelt. Es liegen überdies schon andere Messungen vor, welche zeigen, daß die Messungen dieses Forschers nicht einwandfrei sind (H. Ley, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 82, 1897). Daß man das Ergebnis von Janninovich-Tessarin als richtig annahm, lag wesentlich daran, daß man in dem Vorhandensein der *HCl*-Doppelmoleküle eine Erklärung dafür zu finden glaubte, daß Chlorwasserstoff in den organischen Säuren trotz ihrer hohen DK. keine elektrolytische Leitfähigkeit bewirkt, also nicht elektrolytisch dissoziiert ist. In Wirklichkeit ist das Verhalten des Chlorwasserstoffs in den organischen Säuren nur ein weiteres Beispiel dafür, daß die elektrolytische Dissoziation keineswegs durch die DK. der Lösungsmittel bedingt ist.

2) J. Meisenheimer u. O. Dorner, Ann. d. Chem. **482**, 130, 1930.

Konzentration Null in den Wert 1 einmünden[1]). In Fig. 2 sind hierfür einige Beispiele angegeben. In dieser Abbildung sind auch noch nach der schon erwähnten Arbeit von Meisenheimer

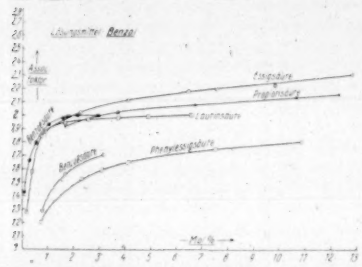

Fig. 2. Assoziationsfaktoren von Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure und Laurinsäure in Benzol (eigene Messungen) und von Benzoesäure und Phenylessigsäure in Nitrobenzol nach Messungen von Meisenheimer und Dorner[2]).

und Dorner zwei Kurven über das Verhalten organischer Säuren in Nitrobenzol wiedergegeben. Die zur Berechnung nötigen Daten stellte mir Herr Dorner freundlichst zur Verfügung und teilte mir zugleich mit, daß Meisenheimer und er für organische Säuren auch in Benzol den Rückgang des Assoziationsfaktors auf den Wert 1 gefunden hätten. Zu dem gleichen Ergebnis ist auch G. Berger[3]) gekommen, und zwar bei ebullioskopischen Messungen in Benzol, das über Natrium destilliert war.

Die durch den Eintritt von Mischassoziationen bedingten Effekte nehmen einen ganz anderen Verlauf, wenn nicht wie in den bisher besprochenen Fällen das Lösungsmittel mit einem Stoff verunreinigt ist, der Mischassoziationen zu bilden vermag; sondern wenn der gelöste Stoff mit einem zur Bildung von Mischassoziationen befähigten Stoff verunreinigt oder absichtlich mit einem solchen versetzt ist. Abb. 3 bringt hierfür als Beispiel die durch feuchtes und trocknes Toluol in Inden hervorgerufenen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen. Wenn die eintretenden Gefrierpunktserniedrigungen nur von der gelösten Molekelzahl abhängen würden, so müßte auf gleiche Gewichtsmengen bezogen feuchtes Toluol größere Erniedrigungen hervorrufen als trocknes. In Inden als Lösungsmittel ist das Gegenteil der Fall, und es gibt hierfür wohl keine andere Deutung, als daß Wasser und Toluol in Inden Mischassoziationen

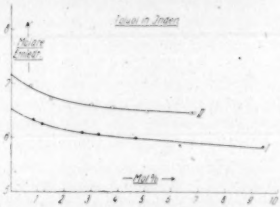

Fig. 3. Molekulare Gefrierpunktserniedrigungen von feuchtem (I) und von trockenem Toluol (II) in Inden.

bilden. Nimmt man an, daß je ein Mol Wasser und Toluol zu einem Assoziat zusammentreten, so berechnet sich aus den Gefrierpunktserniedrigungen, daß das benutzte feuchte Toluol etwa 1,7 Gewichtsprozente Wasser enthalten hat.

Die Bedingungen für das Entstehen von osmotischen Mischassoziationen.

H. C. Jones und J. Meisenheimer haben die Bildung dieser Mischassoziationen nur unter dem Gesichtspunkte der beiden gelösten Stoffe betrachtet. Da es aber osmotische Messungen sind, durch welche man auf das Vorhandensein der Mischassoziate schließt, so wissen wir, daß bei ihrer Entstehung auch das Lösungsmittel eine Rolle spielen muß. Nennen wir das Lösungsmittel A und die gelösten Stoffe B und C, so haben wir mit folgenden Anlagerungsaffinitäten zu rechnen:

1. $(A - B)$,
2. $(A - C)$,
3. $(B - C)$,
4. $((AB) - C)$ und
5. $((AC) - B)$.

Wenn die Anlagerungsaffinitäten 1 und 2 größer sind als die andern, so werden sich B und C an Lösungsmittelmoleküle anlagern, und es werden keine Mischassoziationen entstehen. Bei Lösungsmitteln, welche sowohl zu B wie zu C große Lösungskräfte haben, wird daher die Bildung von Mischassoziationen keine Rolle spielen, sondern es werden sich überwiegend nur die primären Lösungskomplexe (AB) und (AC) bilden. Aus diesem Gedankengange sieht man zugleich, daß man nicht sagen kann, daß die

1) G. Briegleb, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **10**, 205, 1930, hat gefunden, daß Wasser und organische Säuren gegenseitig ihre Löslichkeiten in Benzol erhöhen. Man wird nicht fehlgehen, wenn man die Ursache dieser Löslichkeitserhöhungen in der Bildung von Mischassoziationen sieht. Wahrscheinlich spielen Löslichkeitsbeeinflussungen durch Bildung von Mischassoziationen eine viel größere Rolle, als man bisher beachtet hat.

2) J. Meisenheimer und O. Dorner, Ann. d. Chem. **482**, 130, 1930.

3) G. Berger, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22**, 283, 1933.

nach den Affinitäten 3, 4 und 5 möglichen Vorgänge überhaupt nicht erfolgen, sondern daß man auch hier mit Gleichgewichten nach dem Massenwirkungsgesetz rechnen muß.

Die Bildung von Assoziationen (BC) würde man durch osmotische Messungen nicht erkennen können, sondern nur die Bildung der Mischassoziationen (ABC) bzw. (ACB), wobei es von der Größe der betreffenden Anlagerungsaffinitäten abhängt, ob sich die eine oder die andere bildet. Zu der Bildung derartiger Mischassoziationen wird es also kommen, wenn eine der Anlagerungsaffinitäten 1 oder 2 im Verhältnis zu 4 oder 5 klein ist. Solche Fälle werden aber bei Lösungsmitteln mit kleinen primären Lösungskräften verhältnismäßig häufig sein, so daß die von J. Meisenheimer geäußerte Ansicht, daß es sich bei der Bildung von Mischassoziaten um eine weit verbreitete Erscheinung handele, auch theoretisch wahrscheinlich ist.

Im gleichen Sinne wie mit der Bildung von Mischassoziaten muß man in einheitlichen Lösungen, besonders bei größeren Konzentrationen, auch mit der Bildung von Mehrfacheigenassoziaten der Form (ABB) oder mit noch mehr angelagerten B-Molekülen rechnen.

Das Vorhandensein von Mischassoziaten muß sich natürlich auch bei dielektrischen Messungen bemerkbar machen. Die Messung der Molekularpolarisation der Benzoesäure in Benzol hatte bisher auch in verdünnten Lösungen Werte ergeben, welche um 48 herumlagen[1]). Auf meine Veranlassung führte Herr Horst Müller eine Messung in scharf getrocknetem Benzol bei der Konzentration 0,025 aus und erhielt hier den Wert 62, während in Dioxan, in dem die organischen Säuren monomolekular sind, ein Wert von angenähert 95 gefunden wurde. Von der systematischen Durchführung von dielektrischen Messungen an Lösungen mit Mischassoziationen verspreche ich mir wesentliche Aufklärung über die Art der Zusammenlagerung der Moleküle, besonders unter gleichzeitiger Durchführung osmotischer Messungen.

In diesem Zusammenhange seien auch noch die Molekülverbindungen erwähnt, welche H. Ulich und Mitarbeiter[2]) zwischen anorganischen und organischen Molekülen, wie Aluminiumchlorid und Äthyläther, sowie H. Briegleb und J. Kambeitz[3]) zwischen Nitro-, m-Dinitro- und sym-Trinitrobenzol einerseits und Naphthalin andrerseits gefunden haben.

1) G. Briegleb, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 205, 1930.
2) H. Ulich, E. Hertel u. W. Nespital, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **17**, 21, 1932.
3) G. Briegleb u. J. Kambeitz, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25**, 25, 1934.

Übersicht über einige charakteristische osmotische Messungen.

Grundlage aller osmotischen Messungen bildet das Raoultsche Gesetz

$$\frac{n}{N} = \frac{\Delta p}{p}.$$

Wenn man Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen gelösten Stoffen miteinander vergleichen will, so muß man die Messungen einerseits auf die gleiche Anzahl N_A der Moleküle des Lösungsmittels A und andrerseits auf die gleiche Anzahl n_B der Moleküle des gelösten Stoffes beziehen. Nun ist das n der Raoultschen Gleichung keineswegs ohne weiteres mit n_B identisch, sondern es ist gleich n_A, d. h. gleich der Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels A, welche durch n_B Moleküle B gebunden werden. Das Verhältnis $n_B : n_A$ stellt den osmotischen Assoziationsfaktor dar, und dieser Faktor ist nach K. v. Auwers[1]) sowohl von der Konstitution des gelösten Stoffes wie von der des Lösungsmittels abhängig und vermag also von Fall zu Fall verschiedene Werte anzunehmen. Man erhält Ergebnisse, welche den spezifischen Wechselwirkungen von Lösungsmittel und Gelöstem in vergleichbarer Weise Rechnung tragen, wenn man als Ordinaten den Assoziationsfaktor $n_B : n_A$ und als Abszissen die auf die gleiche Anzahl N_A bezogene Konzentration n_B aufträgt. In dieser Weise hat schon K. v. Auwers[2]) seine umfangreichen Versuchsergebnisse dargestellt, wobei er N_A gleich 100 setzt. Von dieser Darstellung bin ich im folgenden aus dem Grunde abgewichen, weil die osmotischen Gesetze in konzentrierteren Lösungen ihre Gültigkeit verlieren müssen, und weil das Ziel der Forschung die Erfassung des Verhaltens des ganzen Zweistoffsystems sein muß, in dem Lösungsmittel und gelöster Stoff ihre Rolle wechseln. Ich habe deshalb, wie es sonst in der Darstellung des Verhaltens der Zweistoffsysteme üblich ist, als Abszissen die Molprozente aufgetragen. In verdünnten Lösungen fallen beide Darstellungen zusammen.

Übersicht über die Lösungsmittel, in denen – abgesehen von den Fällen des Eintritts elektrolytischer Dissoziation – nur normale osmotische Molekulargewichte auftreten.

Zu diesen Lösungsmitteln gehören der Fluorwasserstoff, das Wasser, die einwertigen Alkohole, die Äther, die Ketone und die aliphatischen organischen Säuren.

1) K. v. Auwers, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 300, 1899.
2) K. v. Auwers, l. c.

In diese Gruppe von Lösungsmitteln gehören also die Verbindungen, welche molekulartheoretisch betrachtet einen einsinnig polaren Charakter haben. Die sog. desassoziierende Wirkung dieser Lösungsmittel kann daher molekulartheoretisch darauf zurückgeführt werden, daß die bestimmenden polaren Gruppen auf Einfachmoleküle größere Anlagerungskräfte ausüben als auf Mehrfachmoleküle.

Lösungsmittel, in denen besonders die polaren Verbindungen zu Assoziationen neigen.

Die Fig. 4, 5 und 6 stellen das Verhalten verschiedener Alkohole in den Lösungsmitteln Benzol, Zyklohexan und Dioxan dar, während in Fig. 7 das Verhalten des Äthylalkohols in verschiedenen Lösungsmitteln wiedergegeben ist.

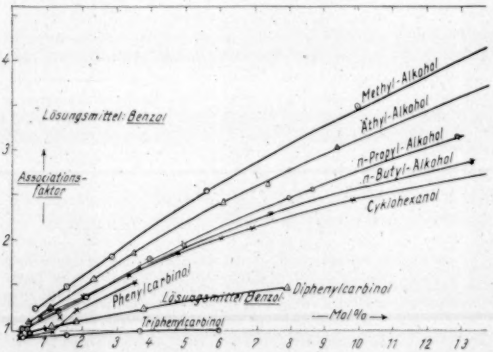

Fig. 4 Assoziationsfaktoren von Alkoholen in Benzol nach Messungen von Wilh. Biltz und von Cyklohexanol nach eigenen Messungen.

Die Autoren, welche die Messungen ausgeführt haben, sind in den Bildunterschriften angegeben. In Benzol, Fig. 4, sind von Wilh. Biltz noch weitere Alkohole gemessen, doch sind die Messungen der höheren Alkohole nicht wiedergegeben, weil die Kurven zu nahe beieinander liegen. Wilh. Biltz[1]) äußert sich über das Verhalten der Alkohole mit folgenden Sätzen:

„Primäre Alkohole liefern die am stärksten ansteigenden kryoskopischen Molekelkurven, sekundäre weniger, noch weniger tertiäre. Dies zeigt sich um so deutlicher, je höher das Molekulargewicht der Substanz ist. Je exponierter die Hydroxylgruppe steht, desto höhere Molekelgewichte findet man in konzentrierten Lösungen. Bei hochmolekularen Körpern werden die schützenden Fähigkeiten der größeren Massen größer sein als bei einer kleineren Molekel."

W. Klatt hat auf meine Veranlassung das Verhalten der Alkohole in Inden untersucht und ein ganz analoges Verhalten wie in Benzol gefunden[1]). Fig. 5 zeigt das Verhalten einiger Alkohole in Zyklohexan. Methylalkohol ist in diesem Lösungsmittel schwer löslich, so daß mit ihm keine Messungen gemacht werden konnten. Die Assoziationen in Zyklohexan sind erheblich größer als in Benzol. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß man mit den CH_2-Gruppen des Zyklohexans als mit 6 zunächst gleichwertigen Anlagerungszentren zu rechnen hat, und daß die durch Anlagerung an diese gebildeten primären Lösungskomplexe leichter weitere Alkoholmoleküle anlagern können, weil das Zyklohexan auf die Alkohole kleinere Lösungskräfte ausübt als das Benzol. Außerdem aber muß mit der schon vorhin erörterten Möglichkeit gerechnet werden, daß auch eine direkte Anlagerung fertiggebildeter Eigenassoziate des gelösten Stoffes stattfinden kann.

Man sieht aus den Figuren, daß die osmotischen Assoziationsfaktoren der Alkohole in diesen Lösungsmitteln sehr hohe Werte erreichen. Wilh. Biltz bemerkt hierzu in seiner schon erwähnten Arbeit:

„Die nach Ramsay und Shields aus der Oberflächenspannung berechneten Assoziationsgrade der Alkohole liegen unterhalb der Werte, welche sich aus den kryoskopischen Messungen in Benzol ergeben, sofern man diese letzteren überhaupt als Assoziationskurven auffassen will."

Hierzu ist in Fortführung des Biltzschen Gedankenganges zu bemerken: daß es sich bei den osmotischen Assoziationen um Assoziationen unter aktiver Mitwirkung des Lösungsmittels handelt, und daß die Größe der Assoziationsfaktoren aus den Dampfdruckerniedrigungen errechnet wird, unter der Voraussetzung, daß die nur für sehr verdünnte Lösungen geltenden Gesetzmäßigkeiten auch für konzentriertere Lösungen zutreffend sind. Dies letztere ist sicherlich nicht der Fall, doch bedarf es noch weiterer Untersuchungen, um etwas darüber

1) Wilh. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 251, 1899.

1) W. Klatt, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **171**, 454, 1935.

aussagen zu können, welche Korrektionen hier anzubringen sind.

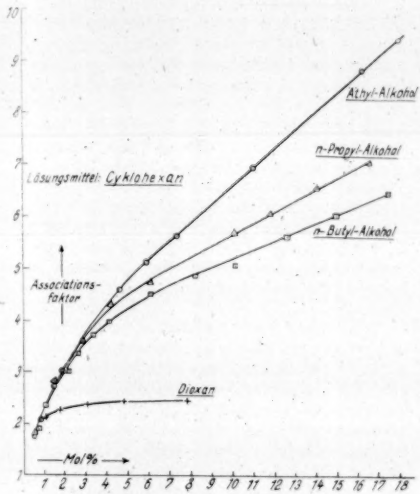

Fig. 5. Assoziationsfaktoren einiger Alkohole und des Dioxans in Zyklohexan.

In Fig. 6 sind Messungen in Dioxan wiedergegeben. In diesem Lösungsmittel ist auch Wasser löslich. Man sieht, daß das Wasser mit der am stärksten aktiven Hydroxylgruppe sich stärker anlagert als der Methylalkohol und die höheren Alkohole. Im übrigen sind die Assoziationsfaktoren in Dioxan sehr viel kleiner als in Benzol und Zyklohexan. Nach den dargelegten Anschauungen kann Dioxan nur zwei Anlagerungsaffinitäten betätigen. Wenn die gefundenen Assoziationsfaktoren bei größeren Konzentrationen über den Wert 2 hinausgehen, so haben wir dies in erster Linie wohl dadurch zu deuten, daß die primären Assoziationskomplexe mit dem Lösungsmittel noch weitere Moleküle des gelösten Stoffes anzulagern vermögen. Bemerkenswert ist noch, daß sich die organischen Säuren in Dioxan bis zu hohen Konzentrationen hinaus völlig normal verhalten.

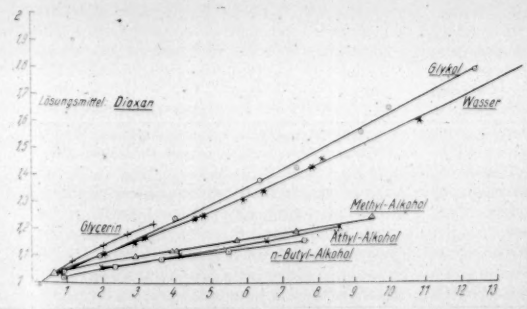

Fig. 6. Assoziationsfaktoren des Wassers und einiger Alkohole in Dioxan.

In Fig. 7 sind die osmotischen Assoziationsfaktoren des Äthylalkohols in verschiedenen Lösungsmitteln wiedergegeben. Die Assoziationen nehmen in den verschiedenen Lösungsmitteln in folgender Reihenfolge ab, wobei bei

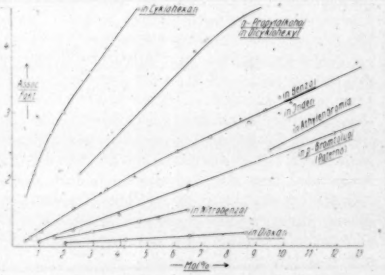

Fig. 7. Assoziationsfaktoren des Äthylalkohols in verschiedenen Lösungsmitteln. Die in Benzol und in Inden gefundenen Kurven fallen zusammen. Die Messungen in Äthylenbromid und Nitrobenzol nach Meisenheimer und Dorner[1]; in *p*-Bromtoluol nach Paterno[2]. In Dicyklohexyl wurde nur *n*-Propylalkohol gemessen von Mascarelli und Vecchiotti[3].

den einzelnen Lösungsmitteln zugleich der Wert ihrer bei 20° C gemessenen Dielektrizitätskonstanten angegeben ist:

1. Zyklohexan (2,055).
2. Dizyklohexyl. (In diesem Lösungsmittel wurde nur Normalpropylalkohol gemessen, die DK. ist nicht bekannt.)
3. Benzol (2,283).
4. Inden. (Die Assoziationsfaktoren in diesem Lösungsmittel fallen mit den in Benzol gemessenen praktisch zusammen. Die DK. des Indens ist noch nicht bestimmt.)
5. Äthylenbromid (4,87).
6. Nitrobenzol (35,7).
7. Dioxan (2,2).
8. Diäthyläther (4,34).

1) J. Meisenheimer und O. Dorner, Ann. d. Chem. **482**, 130, 1930.

2) O. Paterno, Gaz. Chim. **26**, 617, 1896.

3) Mascarelli und Vecchiotti, Gaz. Chim. **42**, 111, 1912.

In Diäthyläther verhält sich der Äthylalkohol normal, die betreffenden Messungen sind nicht mehr eingezeichnet. Ebenso ist es auf Grund vorläufiger Messungen wahrscheinlich, daß sich Äthylalkohol auch in Zyklohexanol wie in Phenol normal oder doch wenigstens angenähert normal verhält.

Aus dieser Zusammenstellung sieht man, daß die DK. der Lösungsmittel nicht bestimmend ist für ihre sog. assoziierende Wirkung. Man wird die assoziierende Wirkung dieser Lösungsmittel vielmehr im wesentlichen auf das Vorhandensein mehrerer Anlagerungszentren zurückzuführen haben, sowie darauf, daß die primär gebildeten Lösungskomplexe noch weitere Moleküle des gelösten Stoffes anzulagern vermögen.

Wie schon früher ausgeführt, sind osmotische Assoziationen auch dadurch denkbar, daß die Lösungsmittel auf die Mehrfachmoleküle des zu lösenden Stoffes größere Lösungskräfte ausüben wie auf die Einfachmoleküle. Die experimentellen Messungen bieten vorläufig keinen Anhalt zu der Annahme, daß die beobachteten osmotischen Assoziationen auf diesem Wege erfolgen. Ob dieser Weg auch molekulartheoretisch, der weniger wahrscheinliche ist, muß noch näher untersucht werden.

Es ist von besonderem Interesse, zu sehen, wie sich das Assoziationsvermögen ändert, wenn man z. B. in Benzol Wasserstoffatome durch andere Gruppen ersetzt. In Toluol liegen leider noch keine Messungen vor. Ebensowenig in Chlor-, Brom- oder Jodbenzol. Wir können aber annehmen, daß sich diese Verbindungen ähnlich wie das Benzol verhalten werden. In Parabromtoluol ist die Assoziation erheblich schwächer als in Benzol. Noch schwächer ist sie in Nitrobenzol und noch schwächer in Phenol. Man kann auf Grund der in der Literatur vorliegenden umfangreichen Messungen die Regel aufstellen, daß das Einführen polarer Gruppen in die als Lösungsmittel dienenden Verbindungen den Assoziationen entgegenwirkt, und zwar um so mehr, je stärker der polare Charakter dieser Gruppen ist. Molekulartheoretisch kann man dies so deuten, daß die Einführung dieser polaren Gruppen das Verhalten der Lösungsmittel mehr oder weniger stark beeinflußt. Die Einführung einer Hydroxylgruppe scheint am stärksten zu wirken. Beim Phenol oder auch beim Zyklohexanol sind die assoziierenden Eigenschaften des Benzols wie des Zyklohexans weitgehend verschwunden, denn nach den bisher vorliegenden Messungen scheinen in ihnen wesentlich nur osmotische Einfachmoleküle aufzutreten. Die Frage, ob die einzelnen polaren Gruppen auf die verschiedenen gelösten Stoffe stets in gleichartigem Sinne wirken, oder ob man auch hier mit spezifischen Einflüssen zu rechnen hat, läßt sich auf Grund des vorliegenden Materials kaum entscheiden.

Was die gelösten Stoffe anbetrifft, so ist schon ausgeführt worden, daß zu osmotischen Assoziationen in erster Linie solche Stoffe neigen, welche einen ausgesprochen polaren Charakter haben. Man kann hier — umgekehrt wie bei den Lösungsmitteln — die Regel aufstellen, daß das Vorhandensein von polaren Gruppen in den gelösten Verbindungen den Eintritt osmotischer Assoziationen begünstigt. Wir haben es hier also mit einem umgekehrten Einfluß wie bei den Lösungsmitteln zu tun. Dies ist auf Grund der vorgetragenen Theorie in jeder Weise verständlich, da das Zustandekommen von Anlagerungen sowohl von den Eigenschaften des Lösungsmittels wie von denen des gelösten Stoffes abhängen muß.

Während der Ausarbeitung der vorgetragenen Theorie der osmotischen Erscheinungen stand ich in dauerndem Meinungsaustausch mit meinen beiden Kollegen und Freunden, den Professoren Walter Hückel und Gerhard Jung. Für manche Anregungen und Förderungen möchte ich ihnen auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

1. Dampfdruckerniedrigungen können nur eintreten als Folge von Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem. Die möglichen Wechselwirkungen lassen sich einteilen in solche, welche nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen erfolgen, und solche, welche eine unbestimmte größere Anzahl von Lösungsmittelmolekülen beeinflussen.
2. Um den bekannten osmotischen Gesetzmäßigkeiten zu genügen, müssen die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem so erfolgen, daß das Raoultsche Gesetz gilt, daß die eintretende molekulare Dampfdruckerniedrigung unabhängig von der Größe der Wechselwirkungen ist, und daß die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels ungeändert bleibt.
3. Es wird gezeigt, daß nur Wechselwirkungen nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen diesen Bedingungen gerecht werden können.
4. In Lösungsmitteln, welche chemisch gesehen nur ein Anlagerungszentrum besitzen, oder welche, molekulartheoretisch betrachtet, einen einsinnig polaren Charakter haben, sollten hiernach die gelösten Stoffe nur als osmotische Einfachmoleküle auftreten.
5. Mehrfachmoleküle wären jedoch auch in diesen Lösungsmitteln möglich, wenn nämlich

der zu lösende Stoff in der Gasphase in Eigenassoziation Mehrfachmoleküle bildet, wie es z. B. bei den organischen Säuren oder bei Fluorwasserstoff der Fall ist. Eine Erklärung dafür, daß auch in diesen Fällen in den einfach polaren Lösungsmitteln ausschließlich osmotische Einfachmoleküle auftreten, erhält man durch die Annahme, daß von den Dipolen des Lösungsmittels auf Einfachmoleküle größere Anlagerungs- oder Lösungskräfte ausgeübt werden als auf Mehrfachmoleküle. Diese Annahme liefert somit auch eine Erklärung für die diesen Lösungsmitteln zugeschriebene desassoziierende Wirkung.

6. In Lösungsmitteln, welche, chemisch gesprochen, mehrere Anlagerungszentren besitzen, oder molekulartheoretisch gesehen mehrere polare Gruppen haben, sollten dagegen osmotische Mehrfachmoleküle möglich sein, und zwar um so höhere, je mehr Anlagerungszentren vorhanden sind und je aktiver sich diese zu betätigen vermögen. Die assoziierende Wirkung dieser Lösungsmittel kann man somit auf das Vorhandensein mehrerer Anlagerungszentren zurückführen.
7. Einführung polarer Gruppen in die als Lösungsmittel dienende Verbindung wirkt Assoziationen entgegen, während die Einführung polarer Gruppen in die gelöste Verbindung den Eintritt von Assoziationen begünstigt.
8. Das Vorhandensein von osmotischen Mischassoziationen in Lösungen und das bei ihrer Bildung beobachtete Konstantbleiben des Gefrierpunktes der Lösung spricht eindeutig zugunsten des Vorhandenseins von Anlagerungsverbindungen.

Greifswald, den 2. März 1935. Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.

(Eingegangen 6. März 1935.)

Über Ionenstrahlen.

Von Heinz Mentrup.

Durch die Arbeiten von G. C. Schmidt und seinen Schülern sind die Vorgänge, welche sich bei der Emission der erhitzten Salze abspielen, weitgehend geklärt worden. Es wird bei verhältnismäßig niederer Temperatur das Ion ausgesandt, welches bei der Elektrolyse die größere Beweglichkeit hat, also in den meisten Fällen das positive Metallion. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Emission stark zu, wahrscheinlich nach einer Exponentialfunktion. Oberhalb einer bestimmten Temperatur wird auch das andere Ion anfangs in geringem, später bei Erhöhung der Temperatur in immer steigendem Maße ausgesandt. Nach der Deutung von G. C. Schmidt bilden die Salze in festem Zustand, ähnlich wie die Kadmiumsalze in gelöstem Zustande, Komplexe und zerfallen dabei durch Dissoziation meist in das leicht bewegliche Metallion und das komplexe, wegen seiner Größe schwer bewegliche und daher auch schwer emittierbare Anion, z. B. bei dem Kadmiumjodid in Cd^{+} und $(Cd_{n-1}J_{2n})^{-}$. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich diese negativen Komplexe in Ionen von kleinerem Maße, die infolge ihrer hierdurch bedingten größeren Beweglichkeit jetzt ebenfalls emittiert werden können.

Die Emissionskurven bei konstanter Temperatur ändern sich mit der Zeit. Man beobachtet vielfach ein Steigen und darauf nach Überschreitung des Maximums eine Abnahme. Das Steigen tritt nur dann auf, wenn die Salze verunreinigt sind oder chemische Prozesse sich abspielen.

Das Fallen rührt, wie Birkenberg[1]) nachgewiesen hat, von einem irreversiblen Prozeß her. Die Salze enthalten stets Verunreinigungen, besonders häufig Wasserdampf, die Lockerstellen bilden. An diesen wird das Ion besonders leicht emittiert. Beim Erhitzen wird das Wassermolekül ausgetrieben, die Zahl der Lockerstellen nimmt ab und damit die Emission. Dieser Vorgang entspricht dem irreversiblen Prozeß. Der darüber sich lagernde reversible Vorgang steht in Zusammenhang mit der thermischen Gitterauflockerung, die bei Temperaturerniedrigung wieder zurückgeht.

Die Ströme bei niedrigen Temperaturen sind im allgemeinen von der Größenordnung 10^{-14} bis 10^{-15} Ampere. Für viele Zwecke ist es aber wünschenswert, starke Ströme zu haben, z. B. um die Natur der Ionen mit dem Massenspektrographen zu untersuchen. Es ist zu diesem Zweck bisher nur die Methode angewandt worden: Steigerung der Emission durch Temperaturerhöhung. Aber dieser Weg hat den Nachteil, daß die Ströme sehr wenig homogen sind, da sowohl positive als auch negative Ionen ausgesandt werden, ferner gehen gleichzeitig chemische Umlagerungen im Salz vor sich. Man hat es dann nicht mehr mit dem einfachen Vorgang der Emission eines Ions aus dem Salz zu tun. Bei noch höheren Temperaturen werden sogar Elektronen ausgesandt. In allen Fällen ändern sich die Kurven stark mit der Zeit. Sie steigen im allgemeinen anfangs, was, wie bereits erwähnt, ein Zeichen für Verunreinigungen bzw. chemische Prozesse ist, um nachher zu fallen.

1) O. Birkenberg, Ann. d. Phys. **1**, 164, 1929.

Einen weiteren Weg haben Kahra[1]), Murawkim[2]) und Bölling[3]) eingeschlagen, indem sie Salze untersuchten, bei denen das komplexe Ion über längere Temperaturbereiche stabil blieb. Es ist dies bei den Gläsern der Fall. Diese sind aber wenig homogen und senden daher, wie Murawkim bewies, gleichzeitig sehr verschiedene Ionen aus. Um genügend hohe Stromstärken zu bekommen, müssen auch hier die Temperaturen stark gesteigert werden (1000 bis 1600°). Jetzt treten aber die Komplikationen auf, die vorher beschrieben worden sind. Gläser von der Zusammensetzung $Na_2O + B_2O_3$ hat Bölling untersucht. Sie verhalten sich im allgemeinen wie die gewöhnlichen Gläser. Sie senden zwar bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (etwas über 100° C) bereits Ionen aus, aber die Stromstärken sind auch hier nur sehr klein.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, solche Versuchsbedingungen zu finden, daß ein Ion in solchen Mengen emittiert wird, daß die Strahlung im Massenspektrograph untersucht werden kann. Die Stromstärken müssen also von der Größenordnung 10^{-7} Ampere sein. Es ergeben sich hier zwei Wege: Steigerung der Emission durch Verstärkung

1. der irreversiblen und
2. der reversiblen Prozesse.

Kahra und C. Walz[4]) haben den ersten Weg beschritten. Es gelang ihnen aber im allgemeinen nicht, größere Ströme zu erzielen. Ich habe daher den zweiten Weg eingeschlagen.

Bislang hatte man zur Erzeugung von Ionenstrahlen einen dünnen Platindraht benutzt, hatte auf verschiedene Art und Weise das Salz auf diesen Draht gebracht, dann erwärmt und die Emission festgestellt. Da nun G. C. Schmidt nachgewiesen hat, daß für die Emission von Ionen nur die Oberfläche maßgebend ist, mußte es möglich sein, durch Vergrößerung der Oberfläche die Emission zu steigern und damit größere Stromstärken zu erzielen.

Versuchsanordnung I.

Da Platindraht in großen Mengen nicht zur Verfügung stand, mußte ich meine Versuche mit Nickel- und Silberdrähten vornehmen. G. C. Schmidt[5]) hat nachgewiesen, daß auf Nickel die Emission bedeutend kleiner ist als auf Platin. Es wären also bei Platin noch höhere Stromstärken zu erzielen gewesen. Dieser zur Verfügung stehende Nickeldraht von 0,2 mm Durchmesser wurde zu kleinen Bündeln zusammengerollt, die wieder miteinander verbunden wurden. Diese Bündel wurden dann so konzentrisch angeordnet, daß in der Mitte ein zylindrischer Hohlraum blieb, in den später die Sonde eingeführt werden konnte. Die Nickeldrähte hatten eine Oberfläche von rund 3000 cm². Das durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigte Salz wurde auf die Drähte auf folgende Weise gebracht: Es wurde eine Lösung des betreffenden Salzes hergestellt, die Nickeldrähte wurden in diese Lösung eingetaucht, dann herausgezogen und getrocknet. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Drähte von einer dünnen Salzschicht überzogen waren.

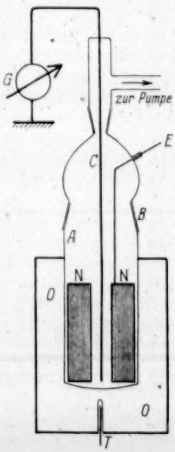

Fig. 1.

Diese Nickeldrähte kamen dann in ein Glasrohr A, welches oben mit einem großen Schliff B versehen war, um das Glasrohr leicht auseinandernehmen zu können und die Drähte leicht einführen zu können. Von oben wurde die Sonde, ein langer Nickeldraht, eingeführt. Von dieser Sonde führte eine Leitung zu einem Spiegelgalvanometer, dessen Empfindlichkeit genau bekannt war. Seitlich am Glasrohr befand sich ein eingeschmolzener Platindraht E, durch den die Spannung an die Nickeldrähte N gelegt werden konnte. Das ganze Glasrohr befand sich in einem elektrischen Ofen O, dessen Temperatur von einem eingebauten Quecksilberthermometer T abgelesen wurde. Nur das obere Ende des Rohres mit dem Schliff wurde durch einen Föhn gekühlt. Evakuiert wurde die gesamte

1) Johann Kahra, Ann. d. Phys. **1**, 135, 1929.
2) H. Murawkim, Ann. d. Phys. **8**, 203, 1931.
3) H. Bölling, Physik. Zeitschr. **33**, 627, 1932.
4) C. Walz, Diss. Münster i. W. 1934.
5) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**, 353, 1924.

Apparatur durch eine Stahldiffusionspumpe, da möglichst geringe Drucke auch maßgebend sind für die Größe der Emission. Gegen Fremdströme war die Apparatur gut geschützt.

Versuchsreihen.

Es wurde zuerst einmal die leere Röhre untersucht, um festzustellen, ob hier bei Erwärmung auch schon Ionen ausgesandt wurden. Das Glasrohr wurde dabei viel höher erhitzt, als es bei den späteren Versuchsreihen der Fall war. Hierbei wurde keinerlei Emission festgestellt, so daß es sich wohl erübrigt, diese Messungen anzugeben.

CdJ_2.

Meine ersten Versuche machte ich mit CdJ_2, da dieses bekanntlich schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur Ionenströme liefert. Hier versuchte ich zunächst einmal festzustellen, ob die Konzentration des CdJ_2 in der Lösung einen Einfluß auf die Emission hatte. Ich steigerte langsam die Konzentration, brachte das Nickelbündel hinein und untersuchte bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die Emission. Bei steigender Konzentration trat ein Ansteigen des Ionenstromes ein. Die günstigste Konzentration war: 1 Teil CdJ_2 auf 5 Teile H_2O.

Diese Konzentration behielt ich dann bei, um nun den eigentlichen Verlauf einer solchen Emissionskurve festzulegen. Die angelegte Spannung blieb vorerst konstant und betrug 4 Volt. Das Nickeldrahtbündel war in eine Lösung von 60 g CdJ_2 in 300 cm² H_2O getaucht worden. T bedeutet die Temperatur, V die angelegte Spannung, t die Zeit in Minuten, p den Druck und i die erreichte Ionenstromstärke.

Tabelle I.

V: 4 Volt, p: $2 \cdot 10^{-2}$ mm.

T in °	t	i in Amp.
350		$22{,}6 \cdot 10^{-8}$
	1	17,6
	2	16,6
	3	14,8
	4	13,0
	5	11,8
	7	10,5
	9	7,4
	11	5,6
	13	3,4
	18	2,2

Es zeigt sich hier also, daß die Kurve genau den gleichen Verlauf nimmt wie die in früheren Arbeiten aufgenommenen Kurven. Von einem Maximalwert fällt sie erst schnell und dann langsamer, um schließlich einem ziemlich konstanten Endwert zuzustreben. Nur ist hier schon zu beobachten, daß die Stromstärke gegenüber früheren Versuchen schon beträchtlich zugenommen hat, ihr Maximalwert beträgt hier $2{,}3 \cdot 10^{-7}$ Ampere.

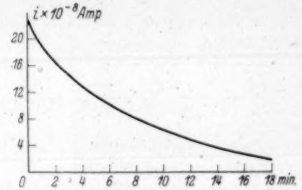

Fig. 2.

Bei einer Steigerung der Temperatur und sonst gleichen Bedingungen erhielt ich eine gleichlaufende Kurve, nur betrug hier die maximale Stromstärke schon $6{,}2 \cdot 10^{-7}$ Ampere.

Tabelle II.

V: 4 Volt, p: $2 \cdot 10^{-2}$ mm.

T in °	t	i in Amp.
400		$62{,}0 \cdot 10^{-8}$
	1	53,8
	3	23,0
	5	16,7
	10	14,9
	15	14,2
	20	13,4
	25	12,0
	30	10,4
	35	9,3
	40	8,4
	45	7,8

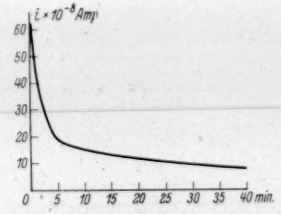

Fig. 3.

Auch hier findet man wieder den charakteristischen Verlauf der Emissionskurven.

In der nächsten Versuchsreihe habe ich die angelegte Spannung erhöht und erreichte dadurch, daß ich die gleichen Stromstärken wie vorher jetzt bei niedrigerer Temperatur erhielt. Ich lasse nun eine solche Kurve folgen, sie liefert den gleichen Maximalwert bei 300° wie vorher die Kurve mit 4 Volt angelegter Spannung bei 350°.

Tabelle III.

V: 8 Volt, p: $8 \cdot 10^{-3}$ mm.

T in °	t	i in Amp.
300		$26{,}1 \cdot 10^{-8}$
	1	23,8
	2	22,4
	3	20,8
	4	18,4

Die noch weiter fortgesetzte Messung ergab den regulären Verlauf der Kurve, d. h. ein ganz langsames Fallen.

Bei weiteren Versuchsreihen, die alle die gleichen Ergebnisse zeigten, wurde die Temperatur konstant gehalten und nur die Spannung schrittweise erhöht. Die Temperatur wurde dabei niedrig gehalten, um ein Aussenden von Ionen durch das Glas vollkommen auszuschalten. Die angelegte Spannung wurde jedesmal eine gewisse Zeit beibehalten, um festzustellen, ob die Kurve auch bei dieser Spannung ihren regulären Verlauf nahm. Zugleich wurde darauf geachtet, daß keinerlei Brückenbildung durch das feste Salz zwischen Anode und Kathode stattfand. Wenn dies der Fall war, verschwand der Spiegel des Galvanometers sofort aus dem Meßbereich. Solche Brückenbildungen traten bei einigen Versuchsreihen auf, sie konnten aber durch leichtes Klopfen an der Glasröhre leicht beseitigt werden.

Eine Versuchsreihe mit steigender Spannung lasse ich folgen.

Tabelle IV.

T: 245°, p: $7 \cdot 10^{-3}$ mm.

Volt	t	i in Amp.
4		$2{,}0 \cdot 10^{-8}$
	1	1,9
	2	1,9
	3	1,9
	4	1,9
9		5,5
	5	5,7
	6	5,7
	7	5,2
30		25,3
	8	24,0
	9	22,8
	10	22,2
60		55,0
	11	48,1
	12	47,0
70		58,9
	13	57,6
	14	57,6
	15	57,0
80		67,5
	16	64,8

Diese Versuchsreihe zeigt, daß die Emission von Ionen sehr stark von der angelegten Spannung abhängt. Während bei der niedrigen Spannung von 4 Volt die Stromstärke nur $2{,}0 \cdot 10^{-8}$ Ampere beträgt, steigt sie bei einer Spannung von 80 Volt auf $6{,}8 \cdot 10^{-7}$ Ampere. Wahrscheinlich tritt hierbei schon Stoßionisation auf, die Sättigung war jedenfalls bei 80 Volt noch nicht erreicht. Den Einfluß der Spannung (bis 1500 Volt) bei verschiedenen Drucken und Temperaturen hat bei *AgCl*, *AgBr*, *CdJ_2*, *TlCl* und *$PbCl_2$* M. Zentgraf[1]) eingehend untersucht. Da meine Kurven analog verlaufen, die erhaltenen Reihen also übereinstimmen, erübrigt es sich, sie ausführlich mitzuteilen.

Wurden diese Kurven noch einmal aufgenommen, so wurden ähnliche Werte erhalten, die zwar in gewissen Grenzen voneinander abwichen, sonst aber im Verlauf übereinstimmten. Daß genau gleiche Resultate bei zwei verschiedenen Reihen nicht erzielt werden können, liegt daran, daß man bei einer zweiten Reihe niemals genau die gleichen Vorbedingungen schaffen kann wie bei der ersten Reihe, schon allein die Auftragung von genau der gleichen Menge Salz ist unmöglich.

Daß der Druck bei der Emission auch eine große Rolle spielt, ist aus der folgenden Reihe zu ersehen. Der Druck war geringer, und es wurden die Stromstärken der vorigen Versuchsreihe bei sehr viel geringeren Spannungen erzielt.

Tabelle V.

T: 245°, p: $1 \cdot 10^{-3}$ mm.

Volt	t	i in Amp.
4		$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
	1	5,0
10		35,6
	2	38,1
	3	26,9
20		45,2
30		68,3

TlCl.

In den nächsten Versuchsreihen ging ich dann zu Thalliumchlorid über. Auch hier wurde wieder *TlCl* in Lösung gebracht und das Nickeldrahtbündel eingetaucht, das *TlCl* kristallisierte dann an den Drähten aus. Die Schwierigkeit lag darin, daß *TlCl* in viel geringerem Maße in Wasser löslich ist als *CdJ_2*, so daß man nicht die nötige Menge Substanz auf die Drähte bringen konnte. Um nun doch die nötige Menge Substanz in der Röhre zu haben, wurde unten in das Glasrohr etwas reines Salz gebracht. Bei der Erwärmung verdampfte es und schlug sich an den Nickeldrähten zuerst nieder, bildete dort die Oberfläche. Damit hatte ich genügend Salz auf den Drähten. Die Kurven, die ich mit *TlCl* erhielt, sind analog den mit *CdJ_2* erhaltenen

1) M. Zentgraf, Ann. d. Phys. **2**, 313, 1929.

Ergebnissen, nur sind hier die erzielten Stromstärken kleiner. Die folgende Versuchsreihe möchte ich deshalb anführen, weil es hier gelang, mit verhältnismäßig geringen Abweichungen die gleichen Stromstärken sowohl bei schrittweiser Erhöhung der Spannung als auch bei Abnahme derselben zu erhalten. In der Tabelle VI liefert i_1 den Wert der Stromstärke bei der Erhöhung, i_2 den Wert bei der Abnahme der Spannung.

Tabelle VI.

T: 250°, p: $5 \cdot 10^{-3}$ mm.
3 g *TlCl* frei in der Röhre.

Volt	t	i_1 Amp.	i_2 Amp.
4		$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	$4{,}6 \cdot 10^{-9}$
10		3,7	4,7
20		6,9	7,2
	1	6,1	
30		8,6	9,4
	1	7,9	
40		12,6	13,1
50		17,2	18,1
60		23,5	23,6
70		29,5	28,9
80		40,4	36,2
90		41,8	41,0

Daß die i_2 etwas geringer sind als die i_1, erklärt sich daraus, daß die Oberfläche während der Versuchsdauer eine andere geworden ist, ein Teil des Salzes verdampft.

Um größere Stromstärken zu erzielen, habe ich dann die Temperatur erhöht. Hierbei zeigte es sich, daß das *TlCl* bei höherer Temperatur sehr viel Ionen mehr aussendet, als man eigentlich erwarten sollte. Die Stromstärken waren verhältnismäßig groß, wie aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen ist. Die maximale Stromstärke erreicht hier den Wert von $6{,}8 \cdot 10^{-6}$ Ampere.

Tabelle VII.

T: 360°, p: $1 \cdot 10^{-3}$ mm.
3 g *TlCl* frei in der Röhre.

Volt	t	i in Amp.
4		$8{,}6 \cdot 10^{-7}$
	1	8,3
10		20,6
	2	20,3
20		35,5
	3	34,7
30		46,8
	4	45,7
40		51,9
	5	50,6
60		68,0

$PbCl_2$.

Gleiche Versuche wurden nunmehr mit $PbCl_2$ angestellt. Es ergab sich, daß auch $PbCl_2$ bei hoher Temperatur und geringem Druck sehr viele, und zwar negative, Ionen aussendet. Ich lasse nur eine Versuchsreihe folgen, da diese genügt, um zu zeigen, daß sie genau so verläuft wie die der anderen Salze.

Tabelle VIII.

T: 260°, p: $5 \cdot 10^{-3}$ mm.
3 g frei in der Röhre.

Volt	t	i in Amp.
4		$5{,}7 \cdot 10^{-8}$
	1	5,0
10		48,3
	2	37,9
20		75,0
	3	71,1

Man sieht, daß die Meßreihe analog den anderen Reihen verläuft.

AgBr.

AgBr wurde auf zwei verschiedene Weisen hergestellt. Zuerst nahm ich an Stelle des Nickeldrahtes Silberdrähte, deren Oberfläche ebenfalls rund 3000 cm² betrug. Über diese Silberdrähte wurde gereinigtes Brom geleitet, so daß sich an den Drähten Silberbromid bildete. Die hiermit aufgenommenen Reihen zeigten aber nur eine äußerst geringe Stromstärke, da nur ganz wenig Substanz vorhanden war. Bei der zweiten Methode wurde das Silberbromid aus Kaliumbromid und Silbernitrat ausgefällt und der Silberdraht hier hineingetaucht. Aber auch auf diese Weise erzielte ich nur verhältnismäßig geringe Stromstärken, so daß es genügt, wenn ich hier eine kurze Reihe folgen lasse.

Tabelle IX.

T: 420°, p: $1 \cdot 10^{-3}$ mm.

Volt	i in Amp.
10	$2{,}6 \cdot 10^{-8}$
20	5,0
30	6,6
40	8,4

LiCl.

Dann habe ich *LiCl* untersucht. Hier ergab sich eine bemerkenswerte Abweichung gegenüber den vorher untersuchten Salzen. Während vorher bei wachsender Spannung auch ein Ansteigen der Stromstärke festzustellen war, trat hier zum erstenmal eine Sättigung auf. Die Stromstärke stieg bis zu einer angelegten Spannung von 30 Volt, um dann konstant zu bleiben. Die Temperatur mußte ziemlich hoch sein, um einen meßbaren Ionenstrom zu erzielen. Es folgt jetzt eine dieser Versuchsreihen.

Tabelle X.

T: 450°, p: $3 \cdot 10^{-2}$ mm.

3 g frei in der Röhre.

Volt	t	i in Amp.
4		$5{,}3 \cdot 10^{-9}$
	2	3,9
10		6,3
	4	5,8
20		8,9
	6	8,4
30		13,5
	8	11,0
60		13,5
90		13,5

Tabelle XI.

T: 400°, p: $1 \cdot 10^{-2}$ mm.

Volt	t	i in Amp.
4		$11{,}9 \cdot 10^{-8}$
	1	11,6
10		20,4
	2	19,2
30		32,6
	3	30,8
50		43,4
	4	40,2
70		57,4
	5	55,0
90		72,0
	6	68,3

Versuchsanordnung II.

Bei der bisher benutzten Anordnung strömten die Ionen von der ganzen Oberfläche der Drähte zu der Sonde. Es galt jetzt nachzuweisen, daß man mit Hilfe dieser Drähte auch einen Ionenstrahl erzeugen konnte.

Das Nickeldrahtbündel wurde in einen Nickelblechzylinder Z, der einen Durchmesser von 40 mm hatte und der oben und unten durch einen Deckel fest verschließbar war, gebracht. Der obere Deckel hatte in der Mitte eine Öffnung von 5 mm Durchmesser, die mit einem kleinen Rand, der nach oben ging, versehen war. Die Sonde, die vorher nur ein einfacher Nickeldraht gewesen war, trug jetzt eine Platte P, die etwas

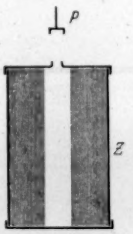

Fig. 4.

größer war als die Öffnung des Deckels und deren Rand nach unten gebogen war. Diese Platte war auf den Draht genietet. Wurde jetzt erhitzt, so konnten die Ionen nur durch die obere Öffnung als feiner Strahl nach außen gelangen. Bei den aufgenommenen Versuchsreihen zeigte es sich, daß die Stromstärken von der gleichen Größenordnung wie bei der vorigen Versuchsanordnung waren. Es wird daher genügen, wenn ich eine Meßreihe mit CdJ_2 mitteile.

Die maximale Stromstärke beträgt in Tabelle XI $7{,}2 \cdot 10^{-7}$ Ampere, und die Reihe zeigt normalen Verlauf.

Schluß.

Aus den Versuchen geht hervor, daß es durch Vergrößerung der Oberfläche des emittierbaren Salzes leicht gelingt, Ströme bis 10^{-7} Ampere bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu erhalten. Diese Stromstärken lassen sich noch beliebig steigern, durch Verdoppeln der Länge der Drähte hätte man die Stromstärke ebenfalls verdoppeln können. Durch Wahl von noch dünneren Drähten oder Steigerung der in das Erhitzungsrohr hereingebrachten Masse der Drähte — zu dem Zwecke hätte nur ein Glasrohr von größerem Durchmesser gewählt werden müssen — muß es möglich sein, die Stromstärke noch um 1–2 Zehnerpotenzen zu verstärken, so daß der Untersuchung dieser Salze im Massenspektrographen wohl keine Schwierigkeiten mehr entgegenstehen.

Ergebnisse.

1. Maßgebend für die Stromstärke sind die Größe der Oberfläche, die Temperatur und der Druck.
2. Durch Vergrößerung der Oberfläche konnten Stromstärken bis 10^{-7} Ampere erhalten werden.
3. Auch bei diesen Stromstärken zeigen die Versuchsreihen genau den gleichen Verlauf wie die in früheren Arbeiten aufgenommenen Kurven, bei denen die Stromstärke eine viel geringere war.
4. Bis zu einer Spannung von 90 Volt war nirgends eine Sättigung festzustellen. Nur *LiCl* machte eine Ausnahme, hier war das Maximum schon bei 30 Volt Spannung erreicht.

Zum Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine stete Hilfe und Unterstützung bei der Ausführung danken.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. Februar 1935.)

Zur Theorie der Wechselstrom-Koronaentladung.

Mitteilung.

Von J. H. Bruce.

1. In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich die von Deutsch[2]) und Mayr[3]) zuerst erwähnte Theorie der Gleichstromkorona auf strengeren Grundlagen entwickelt. In der folgenden wird eine quantitative Theorie der Wechselstromentladung (immer noch in erster Näherung!) in ähnlicher Weise begründet, die halbheuristische Theorie von Holm[4]) bekommt dadurch die notwendige Begründung für ihre weitere Anwendung.

2. Es sei zuerst erlaubt, die prinzipiellen Erscheinungen der Wechselstrom- mit denen der Gleichstromkorona kurz zu vergleichen.

Fast alle bisherigen Messungen beziehen sich auf den zeitlichen Mittelwert des Stroms. Nach Peak[5]) und vielen anderen ist dieser mit der Spannung V durch eine Gleichung

$$I \sim (V - V_0)^2 \qquad (1)$$

verbunden, worin V_0 die „Zündungsspannung" bedeutet. Für sehr schwache Ströme versagt diese Gleichung, was von Peak einer „Local Corona" zugeschrieben wird. Wir werden bald sehen, daß eine solche Abweichung schon dadurch zu erwarten ist, daß das Quadratgesetz (1) nur eine erste Näherung gibt. Für alle Stromstärken, die in der Technik wichtig sind, ist diese Gleichung experimentell sehr wohl begründet.

Ferner hängt die Stromstärke von der Frequenz ν ab, nach Peak[6]) durch eine Gleichung der Form

$$I \sim (V - V_0)^2 \left[A + B(\nu - \nu_0)\right], \quad \nu > \nu_0. \qquad (2)$$

Weitere Untersuchungen über diese Abhängigkeit fehlen noch. Es gibt Versuche[7]), den instantanen Wert des Stroms mit Hilfe des Oszillographen zu bestimmen. Diese zeigen eine Zeitabhängigkeit von ganz charakteristischer Form. Abgesehen von der dielektrischen Strömung, nimmt die Strömung beim Zünden der Entladung ein scharfes, mehr oder minder starkes Maximum an, fällt dann ab, um später manchmal ein zweites, schwächeres, anzunehmen.

In der Gleichstromkorona gibt es offenbar keine Zeitabhängigkeit, und die Strömung ist von der Spannung linear abhängig, wie durch die Versuche von Watson[1]) gezeigt wird (immer in erster Näherung) und wie es in meiner früheren Mitteilung für Elektroden willkürlicher Form theoretisch abgeleitet wird.

Dieser Unterschied ist darin begründet, daß die Dauer der Entladung und der Mittelwert des Stroms während der Entladungszeit, wenigstens für langsam verändernde Spannungen, beide ungefähr proportional sind. Daraus folgt ohne weiteres die Grundgleichung (1) als erste Näherung. Da nun die Strömung durch die Raumladung begrenzt ist und diese eine bedeutende Zeit zu ihrem Aufbau braucht, sind die Entladungen kürzerer Dauer, d. h. höherer Frequenz, nicht so eng beschränkt wie die Entladungen längerer Dauer, d. h. tieferer Frequenz. Eine ganz einfache Schätzung gibt den richtigen Wert von ν_0 in der Gleichung (2).

Da es beim Zünden der Entladung keine Raumladung gibt, muß der Anfangswert des Stroms ins Unendliche springen. Da aber die Entladung nicht auf der ganzen Elektrodenoberfläche genau gleichzeitig anfängt, erscheint dies als ein Maximum. Es wird unten gezeigt, daß diese Diskontinuität sich als „Dichtewelle" durch den Raum fortpflanzt, bis sie endlich an die zweite Elektrode trifft.

Wenn nun die Spannung nur während einer sehr kurzen Zeit den Zündungswert überschreitet, wird ein großer Bruchteil des Stroms von der Dichtewelle getragen (auch ist die Dauer der Entladung $V - V_0$ nicht proportional). Dadurch wird Peaks Beobachtung ohne weiteres erklärt.

3. Um die Ergebnisse der früheren Arbeit in einfacher Form zu rekapitulieren, sei das entsprechende elektrostatische Feld V, und es sei $\xi + i\eta = \zeta(x + iy)$, derart, daß $V = V(\xi)$, es sei ferner ϱ die Dichte und g durch $dx^2 + dy^2 = g^2(d\xi^2 d\eta^1)$ definiert. Es seien ξ_1 und ξ_2 die Elektrodenoberflächen, und es sei G die Greensche Funktion, die auf dem Rande ξ_2, wo es keine Ionisierung gibt, verschwindet.

Dann ist $\varrho = \varrho(\eta)$, und genügt der Integralgleichung

$$V - V_2 + \int_{\xi_1} X_0 g G d\eta' = \int_S \varrho(\eta') G g^2 d\xi' d\eta'. \qquad (3)$$

1) Bruce, Physik. Zeitschr. **35**, 412, 1934.
2) Deutsch, Ann. d. Phys. (5) **16**, 588, 1933; Physik. Zeitschr. **34**, 448, 1933.
3) Mayr, Archiv f. Elektrotechnik **18** (3), p. 270.
4) Holm, Archiv f. Elektrotechnik **18** (6), p. 579.
5) Peak, Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering. Chap. V (Mc Graw Hill Publishing Company.)
6) Peak, Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering. Chap V. (Mc Graw Hill Publishing Company.)
7) Holm, l. c.

1) Watson, Journ. Inst. Electr. Engineers (London) 45, 1910.

Hierin braucht das Randintegral nur über die Strecke berechnet zu sein, wo die Kraft den kritischen Wert X_0 überschreiten würde, falls es keine Raumladung gebe.

Im Falle der Wechselstromentladung liefert die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\varrho\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial g}\left(\varrho\frac{\partial V}{\partial g}\right)+k\dot{\varrho}=0 \qquad (4)$$

oder in erster Näherung

$$\frac{\partial V}{\partial \xi}\frac{\partial \varrho}{\partial \xi}+kg^2\frac{\partial \varrho}{\partial t}=0. \qquad (5)$$

Ist nun $V=f(r)$, so führt das zur Lösung

$$\varrho=\varrho\left(\int g^2 d\xi - kf(t),\ \eta\right). \qquad (6)$$

Nehmen wir jetzt eine Greensche Funktion $G(\xi,\eta;\ \xi'\eta')$, die noch auf dem Rande verschwindet, wo es keine Ionisierung gibt (welches keine Schwierigkeiten bietet, wenn alle Veränderungen so langsam sind, daß das ungestörte Feld der Laplaceschen Gleichung genügt, wie in allen Fällen, außer den technischen „Cleanups"), so liefert die Gleichung (6) eine neue Integralgleichung, der Gleichung (3) vollkommen ähnlich

$$\left.\begin{aligned} V-V_0+X_0\int_{\xi_1}^{\xi} G\,g\,d\eta' \\ =\int_S G g^2 \varrho\left(\int_{\xi_1}^{\xi'} g^2 d\xi'' - kf(r),\ \eta'\right)d\xi' d\eta. \end{aligned}\right| \qquad (7)$$

Über diese Gleichung können wir zwei allgemeine Bemerkungen machen. g wird nur für besondere Werte von η unendlich. Für diese muß ϱ verschwinden.

In dem Augenblick, wo die Spannung ihren Zündungswert erreicht, fängt die linke Seite der Gleichung mit endlicher Geschwindigkeit an zu steigen. Damit muß das Integral auf der rechten Seite einen Sprung machen, und also ist $\frac{d\varrho}{dt}$ auf der Oberfläche unendlich, was sich als unendlicher Momentan-Strom bemerkbar macht. Die Gleichung (6) zeigt, daß diese Diskontinuität wellenähnlich durch den Raum propagiert wird. Offenbar wird aber das zugehörige Maximum immer verschmierter, denn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit hängt von η ab.

Ähnlicherweise dürfen wir beim Auslöschen der Entladung einen steilen Abfall des Stroms erwarten.

Es ist im allgemeinen klar, daß die Diskontinuitäten des Stroms mit zunehmender Elektrodengröße schwächer werden.

4. Um die Gleichung (7) zu lösen, sei

$$\varrho=\Sigma\varrho_\varkappa(\eta)\exp\left\{2\pi i\frac{\varkappa}{\omega}\int_{\xi_1}^{\xi} g^2 d\xi' - kf(r)\right\}.$$

Dann liefert die Integration nach ξ' der rechten Seite von (7)

$$\Sigma\exp\left\{-\frac{2\pi i\varkappa}{\omega}kf(r)\right\}\varrho_\varkappa(\eta')F_\varkappa(\eta,\eta') \qquad (8)$$

worin

$$F_\varkappa(\eta,\eta') = \int_{\xi_1}^{\xi_2} G(\xi_1,\eta;\ \xi',\eta')\exp\left\{\frac{2\pi i\varkappa}{\omega}\int_{\xi_1}^{\xi'} g^2 d\xi''\right\}d\xi'.$$

Wird nun die linke Seite in der entsprechenden Form

$$\Sigma A_\varkappa(\eta)\exp\left\{-2\pi i\varkappa\frac{k}{\omega}f(t)\right\} \qquad (9)$$

geschrieben, so genügen die Koeffizienten $\varrho_\varkappa$ den Integralgleichungen

$$A_\varkappa(\eta)=\int_{\xi_1}\varrho_\varkappa(\eta')F_\varkappa(\eta,\eta')d\eta' \qquad (10)$$

welche z. B. durch die Hilbert-Schmidtsche Methode lösbar sind.

Die so gewonnene Reihe konvergiert für jeden Zeitpunkt, in dem die Reihe (9) differenzierbar ist.

Anmerkung bei der Korrektur. Findet die Entladung über einen Teil der Elektrodenoberfläche nicht statt, so ist die Kraft X_0 hier unbekannt. Wird sie mit Hilfe der Dichte ϱ ausgedrückt, so liefert (7) eine lineare Integralgleichung zweiter Ordnung zu ihrer Bestimmung, die aber genau wie oben auflösbar ist. Der Fall ist nur genau im Augenblick des Zündens der Entladung wichtig, oder wenn die Elektroden groß sind. Ist die Strömung konstant, so erkennt man leicht, daß die Kraft ihren elektrostatischen Wert hat.

Loughton.

(Eingegangen 1. November 1934.)

Über die Beobachtung der Brownschen Molekularbewegung mit unbewaffnetem Auge.

Bemerkung zur Mitteilung von N. Andrejev[1]) und zur Notiz von E. Lau und J. Johannesson[2]).

Von J. Obrist.

Über den gleichen Gegenstand sind im letzten Jahre zwei Notizen erschienen. Da in der einen Mitteilung ein Phänomen für Brownsche Bewegung gehalten wird, das in Wirklichkeit mit der Molekularbewegung nichts zu tun hat, in der zweiten das Versuchsergebnis zwar richtig gedeutet, aber übersehen wird, daß bei geeigneter Versuchsanordnung tatsächlich Brownsche Molekularbewegung beobachtet werden kann, so dürften die nachfolgenden Ausführungen nicht überflüssig sein.

Die Sichtbarmachung der Brownschen Molekularbewegung ohne Benützung des Mikroskops, wie sie N. Andrejev erstmalig gefunden zu haben glaubt, ist nicht neu. Schon im Jahre 1907 hat H. Molisch[3]) ein Verfahren zur „Sichtbarmachung der Bewegung mikroskopisch kleinster Teilchen für das freie Auge" mitgeteilt, und nur dem Umstand, daß es sich um die Arbeit eines Botanikers handelt, mag es wohl zuzuschreiben sein, daß sie in Physikerkreisen ziemlich unbekannt geblieben ist[4]).

H. Molisch empfiehlt als besonders geeignetes Demonstrationsobjekt den Milchsaft von *Euphorbia splendens*, einer stacheligen Wolfsmilchart, die häufig in Gewächshäusern gezogen wird. Bringt man einen Tropfen davon auf einen gut gereinigten Objektträger, bedeckt mit einem Deckglas und verschließt, um Verdunstung des Milchsaftes hintanzuhalten, an den Kanten des Deckglases luftdicht mit hartem venezianischen Terpentin, so kann im schief durchfallenden Sonnenlicht bei geeigneter Haltung des Präparates, die man durch kurzes Probieren ohne Schwierigkeit ermittelt, ein lebhaftes Flimmern, Fluktuieren und Tanzen der in schönen Interferenzfarben schillernden Beugungsscheibchen – eben die Molekularbewegung – der Harz- und Kautschukkügelchen mit freiem Auge beobachtet werden. Ja, auch eine gewöhnliche Glüh-, Auer- und sogar eine Petroleumlampe eignet sich unter Umständen als Lichtquelle, wenn man das Präparat nahe an die Lampe heranbringt und im direkten Licht, allenfalls unter Zuhilfenahme einer Lupe, beobachtet. Im auffallenden Licht ist jedoch das Phänomen – Molisch hebt dies ausdrücklich hervor – nicht zu sehen.

Um so verwunderlicher mußte es daher erscheinen, daß Andrejev die Brownsche Molekularbewegung von Milch, die im unverdünnten Zustande – um eine solche handelt es sich offenbar – sogar im Ultramikroskop keine besonders effektvolle Bewegung der Fetttröpfchen erkennen läßt, im auffallenden Licht habe nachweisen können. Vielmehr ist zu erwarten, daß das Phänomen ausbleibt, einesteils mit Rücksicht darauf, daß die Fetttröpfchen der Milch wegen ihrer verhältnismäßig bedeutenden Größe kaum eine Bewegung zeigen, anderenteils weil die Tröpfchen, wie man sich durch einen Blick in das Mikroskop überzeugen kann, in dichter Packung nebeneinander stehen und dadurch schon an einer eventuellen Bewegung weitgehend gehindert sind.

Die von Lau und Johannesson mitgeteilte Beobachtung, daß eine dünne, zwischen zwei Glasplatten befindliche Milchschicht bei schräger Haltung gegen die Lichtquelle ein Fluktuieren der Milchteilchen zeigt, dagegen nicht in horizontaler Stellung, entspricht in der Versuchsanordnung vollkommen dem Vorgange Molischs, nur mit dem Unterschiede, daß bei Molisch die Möglichkeit einer Flüssigkeitsströmung durch das Einschließen der Emulsion von vornherein ausgeschaltet ist. Vergießt man aber die Ränder der Glasplatten nach dem Einbringen der Milch etwa mit Paraffin, so ist, falls die Milchschicht nicht zu dick ist, in der Durchsicht auch bei schiefer Haltung von einem Fluktuieren, wie es sich als Folge der Brownschen Molekularbewegung kundgeben sollte, nichts zu sehen. Fällt die eingeschlossene Milchschicht zu dick aus, dann kann bei genauem Hinsehen bisweilen die Erscheinung der Brownschen Bewegung vorgetäuscht sein, wie man sich leicht überzeugt, wenn man ein solches Präparat unter dem Mikroskop unter Beibehaltung der makroskopischen Beobachtungsbedingungen betrachtet. Bei horizontalem Objekttisch ist nämlich eine kaum bemerkbare Bewegung der Fetttröpfchen festzustellen, bei geneigtem Objekttisch hingegen eine allmähliche allgemeine Bewegung der Tröpfchen von unten nach oben, entsprechend der geringeren Dichte des dispersen Anteils der Emulsion.

Die Deutung von Lau und Johannesson, daß es sich bei ihrer Beobachtung um eine reine Strömungserscheinung, keineswegs aber um Brownsche Molekularbewegung handle, konnte

1) N. Andrejev, Comptes Rendus, Leningrad I, 62, 1934; Ref. in Physik. Ber. **15**, 939, 1934.

2) E. Lau u. J. Johannesson, Physik. Zeitschr. 35, 1013, 1934.

3) H. Molisch, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl. **116** (Abt. I), 467, 1907.

4) Bei Durchsicht der neueren physikalischen Buchliteratur bin ich bloß in einem Fall, und zwar in Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, I. Teil, S. 127 (Th. Steinkopff, Dresden 1924), einem Hinweis auf die Arbeit von H. Molisch begegnet.

daher tatsächlich bestätigt werden; und zwar kann die Strömung entweder durch Verdunstung des Dispersionsmittels an den Rändern der Milchschicht, bei größeren Schichtdicken und relativ großen Teilchendurchmessern durch den Dichtenunterschied von dispersem Anteil und Dispersionsmittel verursacht sein. Das letztere ist der Fall bei schräger Haltung der Platten im Lau-Johannessonschen Versuch; und Strömung infolge Verdunstung des Dispersionsmittels ist die Ursache für die Farbenschwankungen im Versuch von Andrejev. Hier handelt es sich im wesentlichen um das Tyndall-Phänomen, wie es sich z. B. auch in dem lebhaften, aber deutlich richtungsorientierten Tanzen der Teilchen zu erkennen gibt, wenn man einen am Ende eines Glasstabes haftenden Tropfen irgendeiner Suspension gegen eine starke Lichtquelle oder in das Sonnenlicht hält und mit freiem Auge oder besser noch mit einer Lupe betrachtet.

Dagegen zeigt mit destilliertem Wasser etwa im Verhältnis 1:1 verdünnte Milch nach Ausschaltung von Strömungsmöglichkeit im Mikroskop eine lebhafte echte Molekularbewegung der zwischen einzelnen großen Fetttröpfchen verteilten zahlreichen kleinen Tröpfchen, und dementsprechend ist — wenn auch ziemlich schwer erkennbar und daher im Gegensatz zu den weiter unten erwähnten Suspensionen nicht besonders eindrucksvoll — die Brownsche Bewegung bei Beobachtung nach dem Molischschen Verfahren bei einiger Übung immerhin ganz deutlich sichtbar, und zwar sowohl bei schräger als auch bei horizontaler Lage des Präparates.

Die Beobachtung der Brownschen Molekularbewegung mit unbewaffnetem Auge setzt die Gegenwart möglichst zahlreicher und nicht zu kleiner Teilchen, also die Verwendung nicht sehr stark verdünnter Suspensionen und Emulsionen von nicht zu großem Dispersitätsgrad voraus, im Gegensatz zum Ultramikroskop, das eine besonders schöne Beobachtung der Molekularbewegung gerade bei verdünnten Solen mit kleinem Teilchendurchmesser gestattet. Andererseits beeinflussen die Lichtbrechungsverhältnisse des dispersen Anteils der Sole die Auffälligkeit der Erscheinung insofern, als eine größere optische Dispersion das Interferenzphänomen an den einzelnen Teilchen plastischer in Erscheinung treten läßt und dadurch die Beobachtung der Teilchenbewegung wesentlich unterstützt.

Da sich die Milch aus den eingangs erwähnten Gründen für die Beobachtung mit freiem Auge als ein durchaus ungeeignetes Objekt erwiesen hat und da andererseits dem Physiker der von Molisch empfohlene Milchsaft von *Euphorbia splendens* kaum jederzeit zur Hand ist, habe ich eine Anzahl von Suspensionen und Emulsionen auf ihre Eignung vor allem zu Demonstrationsversuchen geprüft. Bei Fehlen von Sonnenlicht hat sich als Lichtquelle eine gewöhnliche Mikroskopierlampe mit Osramscher Punktlichtglühbirne als sehr geeignet erwiesen, wenn man deren Lichtkegel unter etwa 45° geneigt durch das Präparat durchtreten läßt und gegen einen dunklen Hintergrund blickt. Metallsole, wie etwa Goldsole, ferner Tusche, Schwefelsol, dann die speziell für die Demonstration der Brownschen Molekularbewegung im Ultramikroskop sehr beliebte Rutilsuspension lassen die Molekularbewegung durch das im Gesichtsfeld hie und da auftretende Aufblitzen ihrer Teilchen wohl erkennen, geben aber infolge der kaum erkennbaren Beugungsringe bei weitem nicht so effektvolle Objekte ab als Harzsuspensionen. Insbesondere lassen sich mit einem Mastixsol, das aus einer ungefähr 10prozentigen alkoholischen Mastixlösung durch Zusatz von etwa drei Teilen destillierten Wassers erhalten wird, ausgezeichnete Demonstrationsobjekte erzielen, die die Brownsche Bewegung bei halbwegs normalsichtigen Augen ohne jedes Hilfsmittel in geradezu prachtvoller Weise zeigen. Bei Betrachtung mit einer Lupe wird der Eindruck natürlich erheblich verstärkt. Qualitativ gleich gute Erfolge gibt ein Kolophoniumsol (2—3prozentige alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt).

Zur Herstellung eines Dauerpräparates empfiehlt es sich, statt der normalen, in der Mikroskopie üblichen Objektträger etwas größere Glasplatten zu verwenden. Man bringt einen Tropfen des Sols auf eine Glasplatte z. B. von Diapositivformat, bedeckt mit einem normalen Deckgläschen und bestreicht zum Zwecke des luftdichten Abschlusses die Ränder desselben mit Hilfe eines angewärmten Drahtes mit dem bekannten Wachskolophoniumkitt. Präparate, die auf diese Weise hergestellt werden, besitzen je nach der Güte des Einschlusses und des Alterungsbestrebens des eingeschlossenen Sols eine Lebensdauer von zwei und mehreren Wochen. Es ist zweckmäßig, die Teile der Trägerplatte außerhalb des Deckgläschens durch eine aufgeklebte Blende aus schwarzem Papier abzublenden, wodurch alles störende Seitenlicht zurückgehalten und die Wirkung bei der Betrachtung erhöht wird.

Herrn Prof. Dr. E. Lohr, Vorstand des Physikalischen Instituts, sowie Herrn Prof. Dr. O. Richter, Vorstand des Botanischen Instituts, danke ich verbindlichst für ihr freundliches Interesse an meinen Versuchen.

Brünn, Physikalisches Institut der Deutschen Technischen Hochschule.

(Eingegangen 1. März 1935.)

Bemerkung zu den Mitteilungen von N. Andrejev, E. Lau und J. Johannesson über die Beobachtung der Brownschen Bewegung mit unbewaffnetem Auge.

Von Josef Schintlmeister.

Der Versuch von N. Andrejev[1]) in der von E. Lau und J. Johannesson[2]) angegebenen Abänderung über die Beobachtung der Brownschen Bewegung mit freiem Auge wurde bereits im Jahre 1907 von H. Molisch[3]) ausgeführt.

1) N. Andrejev, Compt. Rend. Leningrad **1**, 62, 1934.

2) E. Lau und J. Johannesson, Physik. Zeitschr. **35**, 1013, 1934.

3) H. Molisch, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Klasse, Abt. I, **66**, 467, 1907, und: „Botanische Versuche ohne Apparate", Verlag G. Fischer, Jena, 1931, S. 16.

H. Molisch verwendete zu dem Versuche den Saft von Wolfsmilch (Euphorbia splendens). Die Beobachtung von E. Lau und J. Johannesson konnte bei einer Wiederholung des Versuches mit Wolfsmilch bestätigt werden. Wird der Objektträger waagrecht gehalten, so hört das Flimmern der Spektralfarben nach einiger Zeit auf, setzt jedoch bei sanftem Druck auf das Deckglas sofort wieder ein. Das von H. Molisch beobachtete Flimmern der Spektralfarben kann somit nicht auf die Brownsche Bewegung der Harzkügelchen zurückgeführt werden und ist im Sinne von E. Lau und J. Johannesson zu deuten.

Wien, II. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 9. Januar 1935.)

BESPRECHUNGEN.

H. Barkhausen, Lehrbuch der Elektronen-Röhren. 3. Band. Rückkopplung. Gr.-8°. XV und 174 S. Mit 85 Figuren. 3. und 4., vollständig umgearbeitete Auflage. Leipzig 1935. S. Hirzel. RM 5.50, Ganzleinen RM 7.—.

Unter dem Namen „Rückkopplung" sind in der vorliegenden Umarbeitung die Gebiete „Selbsterregung" und „Entdämpfung", welche früher in Band 2 bzw. Band 3 des Lehrbuchs der Elektronen-Röhren enthalten waren, zusammengefaßt, umgearbeitet und erweitert. Der Grund für diese Zusammenfassung liegt in dem engen Zusammenhang der beiden Gebiete, denn bekanntlich läßt sich durch Vergrößerung der Rückkopplung die Entdämpfung in die Selbsterregung überführen.

Wesentliche Umarbeitungen ergaben sich bei der Selbsterregung infolge der Einführung der neuen Röhren ohne Sättigungsstrom (Spannungsbegrenzung an Stelle der Strombegrenzung) und bei der Entdämpfung, weil diese jetzt eine ganz andere Rolle spielt, da man beliebige Verstärkungen auch ohne Entdämpfung herstellen kann.

Als schöne Erweiterung begrüßt man in dem neuen Band die Aufnahme der Kippschwingungen und die eingehendere Behandlung der kurzen Wellen.

Barkhausens gute Darstellungsweise ist so bekannt, daß man kein weiteres Wort darüber zu verlieren braucht. Herweg.

K. Gey und H. Teichmann, Einführung in die Lehre vom Schuß (Ballistik). (Math.-Physik. Bibl. Reihe II, Bd. 11.) 115 S. Mit 59 Fig. u. 2 Tafeln. Leipzig 1934. B. G. Teubner. Geb. RM 3.20.

Alle diejenigen, denen die vorhandenen Werke über Ballistik zu umfangreich und für ihre Absichten zu weitgehend waren, werden das Erscheinen dieses Büchleins freudig begrüßen. In gut getroffener Beschränkung entwickelt es mit elementaren Mitteln sehr klar und durch Zeichnungen bestens unterstützt die Grundlagen der äußeren und inneren Ballistik bis zur Gewinnung praktischer Ergebnisse. Besonders ist zu schätzen das in den Tabellen mitgeteilte Material, die Beigabe eines Flugbahnbildes und einer Schußtafel, wie überhaupt das Bestreben nach Annäherung an die Praxis.

Der Physiker wird sich vor allem für die Versuchsanordnungen interessieren. Hier ließe sich vielleicht durch Verzicht auf die mehr berichtende Aufzählung der Methoden zur Geschwindigkeitsmessung Raum gewinnen für eine ausführlichere Angabe der mit einfachen Mitteln durchführbaren Messungen, wie etwa die bei Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre, S. 30, angegebene Kondensatormethode. R. Viohl.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1935.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik II, 4; Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2, für Vorgeschrittene, 4; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Theorie der Wärmestrahlung, 1; Elektronen- und Ionenlehre, 2; Theorie der Wechselströme, 1; Übungen im physikalischen Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Kirschbaum:** Photographie, 1, Übungen, 4; Einführung in die Lehre der Röntgenstrahlen, 1. — **Hoelper:** Der wetterkundliche Unterricht, 1; Meteorologische Übungen, 2. — **Schmidt:** Ausgewählte Aufgaben der Wärmemeßtechnik, 6. —

Technische Hochschule Berlin. **Hertz:** Experimentalphysik, 2; Höhere Experimentalphysik, 2; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene (mit Kopfermann), 16; Praktische Arbeiten im Physikalischen Institut, tägl.; Kolloquium über neue Probleme der Physik und Chemie (mit Volmer und Becker), 14tägig, 2 *g*; Kolloquium über Probleme der technischen Physik (mit Cranz, R. Becker, Engl, Leithäuser, Seegert, Schachenmeier, H. Schulz, Volmer, Weidert), 14tägig, 2 *g*. — **Westphal:** Physikalische Übungen, 4, für Anfänger, 12, für Physiker, 4. — **R. Becker:** Theorie der Elektrizität, 3; Übungen, 2; Seminar über neuere theoretische Physik, nach Verabredung *g*. — **Cranz:** Physikalisch-technische Laboratoriumsarbeiten, nach Verabredung; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 2; Übungen zur technischen Physik, nach Verabredung; Seminar für technische Physik, 14tägig, 2 *g*. — **K. Becker:** Allgemeine Wehrtechnik, 2. — **Ramsauer:** Physikalisch-technische Arbeiten, nach Verabredung. — **Wallot:** Physikalische Grundlagen der Theorie der Elektronenröhren, 1. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1. — **Korn:** Widerstand, Selbstinduktion und Kapazität, nach Verabredung; Die Telegraphengleichung, mit einer kurzen Einführung in die Theorie der Funktionen einer komplexen Variabel, nach Verabredung. — **N. N.:** Physik des Atomkerns, 1. — **Frerichs:** Theorie der Linien- und Bandenspektra, 1. — **Schröter:** Lichterzeugung durch Lumineszenzvorgänge, 1. — **Engl:** Die chemische Bindung in der Kristallphysik, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Verabredung. — **Gehrts:** Elektronenemission glühender Körper: Glühkathoden-Gasentladungen (Gleichrichter, Schaltröhren), 2. — **Weidert:** Geometrische Optik I und II, 2, Übungen, nach Verabredung; Seminar für optisches Rechnen I und II, 2; Theorie und Wirkungsweise der optischen Instrumente I und II, 2; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente I und II, 4; Optische Laboratoriumsarbeiten für Fortgeschrittene, tägl.; Geometrische Optik für Geodäten, 2; Lichtkundliche Übungen: Lichttechnik, optische Instrumente, Photographie (mit Stenger), 2; Kolloquium über neuere Probleme der technischen Optik (mit Picht), 14tägig, 1½. — **H. Schulz:** Polarisation und Interferenz des Lichtes: Optische Meßmethoden in der Chemie, 1. — **Seegert:** Entwicklung, Methoden und Ergebnisse der modernen Spektroskopie, 1. — **Picht:** Ausgewählte Kapitel aus der theoretischen Optik I und II, 2, Übungen, 1; Theorie der Optik II (Fortsetzung), 2, Übungen, 2. — **Jung:** Einführung in die Geophysik: Bewegung und Figur der Erde, Schwerkraft, Isostasie, Gezeiten, Physik des Meeres und der Atmosphäre, 2; Geophysikalische Übungen im Gelände (mit Reich), nach Verabredung. — **Kassner:** Verteilung der Niederschläge auf der Erde nach Ursache, Menge und Häufigkeit, 1; Einführung in die Klimakunde, besonders für technische Betriebe und Werke im In- und Auslande, 1. —

Bergakademie Freiberg. **Aeckerlein:** Experimentalphysik, 4, Ergänzung, 2; Physikalische Übungen, 2. — **Papperitz:** Aktuelle Probleme der mathematischen Physik, 1. — **N. N.:** Geophysik, 1. —

Technische Hochschule Prag. **Tuma:** Physik, 5; Physikalisches Praktikum, 3 und 6; Technische Physik, 3. — **Lichtenecker:** Grundzüge der theoretischen Physik: Anwendungen (Technische Strahlungsprobleme), 2. — **Körner:** Allgemeine Wärmelehre, 2. — **Swoboda:** Meteorologie und Klimatologie, 3; Meteorologisches Praktikum, 1. —

Technische Hochschule Zürich. **Scherrer:** Physik II, 4, Repetitorium, 1; Anwendungen der Elektronentheorie, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4 und 6, für Fortgeschrittene, 8, 12 und 24; Selbständige Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli), 2. — **Pauli:** Thermodynamik und statistische Mechanik, 3, Übungen, 1; Quantenstatistik, 2; Selbständige Arbeiten in theoretischer Physik, 8, 12 und 24. — **Tank:** Experimentalphysik, 3, Übungen, 1; Hochfrequenztechnik II, 1; Praktikum in Hochfrequenztechnik, 4 und 8; Selbständige Arbeiten in Physik, 8, 12 und 42; Kolloquium über technische Physik und elektrische Nachrichtentechnik (mit Fischer und Forrer), 1; Diplomarbeiten in Hochfrequenztechnik. — **Fischer:** Gasentladungen, 2; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl. — **Trümpler:** Thermodynamik technischer Gasreaktionen, mit Übungen, 1. — **Sänger:** Die magnetischen Eigenschaften der Atome und Moleküle, 2. — **Rüst:** Photographie II, 1; Photographisches Praktikum, 2; Photographisches Vollpraktikum, tägl. — **Amberg:** Allgemeine Didaktik des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts an der Mittelschule, 2. — **Herzog:** Physik der Röntgenstrahlen, 2. — **Ott:** Gasanalyse, 1, Übungen, 1. —

NACHRICHTEN.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Adolf Hammerstein zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Kiel, der ord. Professor der Chemie an der Universität Greifswald Dr. med. Robert Fricke in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Stuttgart, der Assistent an der Bergakademie Clausthal Dr. Joseph Goubeau zum Dozenten für analytische Chemie daselbst, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Walter Hieber zum ord. Professor für anorganische, Experimental- und analytische Chemie an der Technischen Hochschule München, der Privatdozent für Astronomie an der Universität Greifswald Dr. Paul ten Bruggencate zum Professor und Hauptobservator am Astrophysikalischen Observatorium in Potsdam.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für Organische Chemie an der Bergakademie in Freiberg Freiherr Dr. Reinhold von Walther, an der Universität Bonn die ord. Professoren Alexander Pflüger (theoretische Physik) und Felix Hausdorff (Mathematik), der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Jena Geh. Hofrat Dr. Max Wien.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig. DA.: 1400. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.